

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

84705

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C07c 121/70

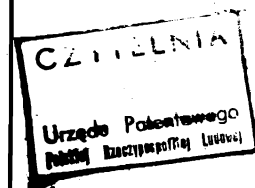
Zgłoszono: 11.12.72 (P. 159441)

Int. Cl.² C07C 121/70

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.09.73

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1977



Twórcy wynalazku: Karol Gawliński, Stanisław Kotlicki, Jan Mikołajewski, Wiktor Pietrzak

Uprawniony z patentu: Pabianickie Zakłady Farmaceutyczne „Polfa”,
Pabianice (Polska)

Sposób wytwarzania nitryli β -alkoksy- α -/3,4,5-trójetoksybenzylideno/propionowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nitryli β -alkoksy- α -/3,4,5-trójetoksybenzylideno/propionowych o wzorze 1, w których Z oznacza grupę alkoksylową o 1–4 atomach węgla, połączonych w łańcuchu prostym lub rozgałęzionym.

Dotychczas związki te wytwarzano w wyniku kondensacji aldehydu 3,4,5-trójetoksybenzoesowego z odpowiednim β -podstawionym propionitrylem o wzorze YCH_2CH_2CN , w którym Y oznacza grupę alkoksylową. Reakcję tę prowadzi się w alkoholu metylowym w obecności nadmiaru jonów metoksyloowych (brytyjski opis patentowy nr 957 797, polski opis patentowy nr 50 247).

We wszystkich tych sposobach, jako materiał wyjściowy stosuje się wolny β -alkoksy-propionitryl oraz metylan sodowy, co nie jest korzystne; ponieważ zachodzi konieczność przeprowadzenia trudnej odrębnej syntezy β -alkoksy-propionitrylu.

Odrębna synteza β -alkoksy-propionitrylu polegająca na kondensacji akrylonitrylu z odpowiednim alkoholem połączona jest z wieloma operacjami, z wysoce toksycznym produktem, który wydziela się i oczyszcza od nadmiaru alkoholu i nieprzereagowanego akrylonitrylu przez frakcjonowaną destylację próżniową. Obecność zaś w procesie jonów metoksyloowych prowadzi do izomeryzacji rodnika alkoksylowego.

Jeżeli proces kondensacji β -alkoksy-propionitrylu np. β -etoksypropionitrylu z aldehydem 3,4,5-trójetoksybenzoesowym prowadzi się w obecności

2

jonów metoksyloowych, następuje izomeryzacja rodnika alkoksylowego i w wyniku reakcji otrzymuje się mieszaninę produktów np. nitryl β -etoksy- α -/3,4,5-trójetoksybenzylideno/propionowy z nitrylem β -metoksy- α -/3,4,5-trójetoksy/propionowym.

Obecnie stwierdzono, że jednorodne nitryle β -alkoksy- α -/3,4,5-trójetoksybenzylideno/propionowe o wzorze przedstawionym na rysunku można otrzymać z bardzo dobrą wydajnością bez potrzeby odrębnego wytwarzania β -alkoksypropionitrylu. β -alkoksypropionitryl otrzymuje się przez kondensację akrylonitrylu z odpowiednim alkoholem i nie wydziela ze środowiska reakcji.

Zgodnie z wynalazkiem syntezę nitrylu β -alkoksy- α -/3,4,5-trójetoksybenzylideno/propionowego prowadzi się w jednym etapie łącznie z syntezą β -alkoksypropionitrylu w środowisku alkoholowym w obecności silnej zasady nieorganicznej, a rodzaj użytego alkoholu zależy od rodzaju wprowadzonej grupy alkoksylowej.

Szczególnie korzystnym okazało się, że proces syntezy nitryli β -alkoksy- α -/3,4,5-trójetoksybenzylideno/propionowych prowadzi się nie w obecności nadmiaru metylanu sodowego, lecz wobec alkoholowego roztworu mocnej zasady nieorganicznej, a w szczególności wodorotlenku potasowego, przez co unika się izomeryzacji rodnika alkoksylowego oraz stosowania metalicznego sodu do wy-

tworzenia metylanu sodowego, co jest korzystne w prowadzeniu procesu w skali przemysłowej.

Przykład I. W reaktorze umieszcza się 400 g alkoholu metylowego, dodaje 56 g wodorotlenku potasowego i miesza ogrzewając do 50°C do chwili całkowitego rozpuszczenia zasady. Otrzymany roztwór chłodzi się do temperatury 20°C i dodaje w ciągu 1 godziny 60 g akrylonitrylu. Podczas dodawania mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze poniżej 40°C, a następnie ogrzewa do 40—45°C i miesza 35 minut. Po tym czasie dodaje się 196 g aldehydu 3,4,5-trójetoksybenzoesowego i całość miesza w temperaturze 40—45°C w ciągu 16 godzin. Po upływie tego czasu mieszaninę chłodzi się do 5°C, po czym odsąca krystaliczny osad, który przemywa się 50 ml rozcieńczonego wodą 1:1 metanolu.

Po wysuszeniu otrzymuje się 230 g nitrylu β-metoksy-α-/3,4,5-trójetoksybenzylideno-propionowego o temperaturze topnienia 85—87°C, co stanowi 30% wydajności teoretycznej.

Przykład II. W reaktorze umieszcza się 480 g alkoholu izopropylowego i rozpuszcza 56 g wodorotlenku potasowego w temperaturze 60°C.

Po ochłodzeniu do temperatury 20°C dodaje się

w ciągu 1 godziny 60 g akrylonitrylu w temperaturze nie przekraczającej 30°C i następnie miesza w temperaturze 30—35°C. Dalsze postępowanie jak opisano w przykładzie I. Otrzymuje się 245 g nitrylu β-izopropoksy-α-/3,4,5-trójetoksybenzylideno/propionowego o temperaturze topnienia 90—92°C, co stanowi 85% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nitryli β-alkoksy-α-/3,4,5-trójetoksybenzylideno/propionowych o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym Z oznacza grupę alkoksylową przez kondensację wolnego nitrylu β-alkoksypropionitrylu z aldehydem 3,4,5-trójetoksybenzoesowym, **znamiennym tym**, że β-alkoksypropionitryl otrzymany z akrylonitrylu i odpowiedniego alkoholu bez wydzielania i oczyszczania poddaje się w jednej fazie kondensacji z aldehydem 3,4,5-trójetoksybenzoesowym w środowisku alkoholowym, gdzie alkohol jest tego samego rodzaju co wprowadzany rodnik alkoksylowy, a reakcję prowadzi się w obecności zasady nieorganicznej zwłaszcza wodorotlenku potasowego.

