

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

115 749

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

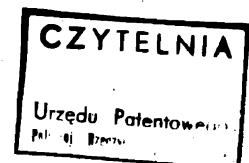
Zgłoszono: 11.03.78 (P.205250)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 12.03.79

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1983

Int. Cl<sup>2</sup>. C07C 125/08



Twórcy wynalazku: Andrzej Jończyk, Zbigniew Ochal, Mieczysław Mąkosza  
Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

## Sposób wytwarzania dwupodstawionych pochodnych cyjanamidu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania N,N-dwupodstawionych pochodnych cyjanamidu. Związki te służą do wytwarzania II-rzęd. amin znajdujących szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu chemicznego, takich jak przemysł farmaceutyczny, tworzyw sztucznych, środków ochrony roślin i inne.

Znanymi sposobami dwupodstawione pochodne cyjanamidu otrzymuje się przez alkiłowanie cyjanamidu lub jego soli za pomocą halogenków alkiłowych lub estrów kwasu siarkowego. Alkiłowanie cyjanamidu prowadzi się najczęściej wobec alkoholanów metali alkalicznych, w środowisku ściśle bezwodnych niższych alkoholi. Postępowanie takie stwarza znaczne zagrożenie pożarowe i wybuchowe oraz komplikuje prowadzenie procesu, zwłaszcza w skali technicznej. Alkiłowanie soli cyjanamidu — najczęściej soli sodowej lub wapniowej prowadzi się przez ogrzewanie składników w niższych alkoholach lub ich mieszaninach z wodą. Stosowanie rozpuszczalników protonowych powoduje znaczne przedłużenie czasu reakcji (co najmniej kilkanaście godzin), a wydajności produktów na ogół nie przekraczają 50–60%. W sposobie według wynalazku wyeliminowano wszystkie te niedogodności.

Sposobem według wynalazku wytwarza się N,N-dwupodstawione pochodne cyjanamidu o wzorze ogólnym 1, w którym  $R^1$  oznacza grupę alkiłową, alkenylową, alkinylową, aralkilową lub alkoksymetylenową, oraz N,N-dwupodstawione pochodne cyjanamidu o wzorze ogólnym 2, w którym  $R^2$  oznacza łańcuch polimetylenowy o 1–6 atomach węgla, lub o-dwupodstawiony pierścień benzenowy.

Związki o wzorze 1 wytwarza się przez reakcję cyjanamidu z czynnikiem alkiłującym o wzorze ogólnym  $R^1X$ , w którym  $R^1$  ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chloru lub bromu, przy czym reakcję prowadzi się wobec stężonych, wodnych roztworów wodorotlenków metali alkalicznych i IV-rzęd. soli amoniowych jako katalizatorów.

Związki o wzorze 2 wytwarza się przez reakcję cyjanamidu z dwufunkcyjnym czynnikiem alkiłującym o wzorze ogólnym  $XCH_2R^2CH_2X$ , w którym  $R^2$  ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chloru lub bromu, przy czym reakcję prowadzi się wobec stężonych wodnych roztworów wodorotlenków metali alkalicznych i IV-rzęd. soli amoniowych jako katalizatorów. Jako dwufunkcyjne czynniki alkiłujące stosuje się korzystnie 1,4-dwubromobutan, 1,5-dwubromopentan, 1,6-dwuchloroheksan oraz o-dwubromometylobenzen.

Sposób według wynalazku katalizują dowolne IV-rzęd. sole amonowe, korzystnie takie, których podstawniki związane z atomem azotu zawierają w sumie co najmniej 10 atomów węgla. Do takich związków należą chlorek benzylotrójetyloamoniowy, bromek czterobutyloamoniowy, bromek n-propylo-n-amylopiperdyniowy i inne. Sole te stosuje się w ilości mniejszej niż 0,1 mola na 1,0 mol cyjanamidu.

Reakcję prowadzi się zazwyczaj bez rozpuszczalnika, jednakże w przypadku stosowania dwufunkcyjnych czynników alkilujących korzystny wpływ na wydajność produktów powoduje rozcieńczenie środowiska reakcji rozpuszczalnikami takimi jak benzen, dwumetoksyetan i podobne. Reakcję prowadzi się zazwyczaj w zakresie temperatur 0–80°C. Produkty wydzielają się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem lub krystalizację, ewentualnie używa nieoczyszczone do dalszych przemian.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymywanie N,N-dwupodstawionych pochodnych cyjanamidu z dużo wyższą wydajnością niż znane sposoby.

Poniższe przykłady ilustrują sposób według wynalazku, nie ograniczając jego zakresu.

**Przykład I.** 4,2 g (0,1 mola) cyjanamidu, 27,8 g (0,22 mola) chlorku benzylu, 30 ml 50%-owego wodnego roztworu NaOH i 1,0 g chlorku trójkaprylometyloamoniowego mieszano w temperaturze 50–55°C przez 2 godziny. Mieszaninę rozcieńczono wodą, ochłodzono w lodzie, odsączono wydzielony osad, przemyto wodą, suszono na powietrzu i krystalizowano z metanolu otrzymując 20,6 g dwubenzylocyjanamidu o temperaturze topnienia 53–54°C. Wydajność procesu wynosiła 93%.

**Przykład II.** 16,8 g (0,4 mola) cyjanamidu mieszano przez 15 minut ze 100 ml 50%-owego wodnego roztworu NaOH i 1,2 g chlorku czterobutyloamoniowego. Następnie, kontynuując mieszanie wkroplono 76,5 g (1,0 mol) chlorku allilu utrzymując temperaturę 10–15°C. Po wkropleniu chlorku reakcję prowadzono w temperaturze 40–45°C przez 1,5 godziny. Mieszaninę rozcieńczono, organiczne produkty ekstrahowano dwukrotnie benzenem, benzenowe ekstrakty przemyto nasyconym wodnym roztworem chlorku sodu i suszono bezwodnym MgSO<sub>4</sub>. Po odsączeniu środka suszącego przesącz destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 42,1 g dwuallilocyjanamidu o temperaturze wrzenia 103–105°C/20 hPa. Wydajność procesu wynosiła 90%.

**Przykład III.** Do 21,0 g (0,5 mola) cyjanamidu, 164,4 g (1,2 mola) bromku butylu oraz 2,2 g chlorku trójetylobenzylamoniowego dodano 410 g 55%-owego wodnego roztworu KOH. Całość mieszano w temperaturze 60–70°C przez 3 godziny, ochłodzono, rozcieńczono wodą i ekstrahowano trzykrotnie eterem etylowym. Organiczne ekstrakty przemyto roztworem NaCl, wysuszono MgSO<sub>4</sub> i destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 67,0 g dwubutylocyjanamidu o temperaturze wrzenia 118–120°C/29 hPa. Wydajność procesu wynosiła 87%.

**Przykład IV.** Podczas mieszania 8,4 g (0,2 mola) cyjanamidu, 1,4 g bromku n-propylo-n-amylopiperdyniowego i 60 ml 50%-owego wodnego roztworu NaOH wkroplono powoli 53,8 g (0,44 mola) świeżo przedestylowanego eteru chlorometylobutyloвого, chłodząc jednocześnie mieszaninę reakcyjną tak, aby utrzymać temperaturę 10–15°C. Po wkropleniu eteru całość mieszano przez 15 minut w temperaturze 20–25°C, dodano benzen a następnie wodę. Rozdzielono fazy, fazę wodną ekstrahowano powtórnie benzenem, organiczne ekstrakty przemyto wodą, suszono CaCl<sub>2</sub> i destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 33,4 g dwubutoksymetylocyjanamidu o temperaturze wrzenia 158–159°C/17 hPa. Wydajność procesu wynosiła 78%.

**Przykład V.** 42,0 g (1 mol) cyjanamidu, 216,0 g (1 mol) 1,4-dwubromobutanu, 2,0 g chlorku trójetylobenzylamoniowego, 200 ml dwumetoksyetanu i 600 ml 45%-owego wodnego roztworu NaOH mieszano w temperaturze 70–75°C przez 2 godziny. Następnie dodano 33,6 g (0,8 mola) cyjanamidu, 2,0 g chlorku trójetylobenzylamoniowego i reakcję kontynuowano przez 2 godziny. Mieszaninę rozcieńczono wodą, ekstrahowano trzykrotnie benzenem, organiczne ekstrakty przemyto nasyconym, wodnym roztworem chlorku sodu, suszono MgSO<sub>4</sub> i destylowano. Otrzymano 72,0 g czterometylenocyjanamidu (N-cyjanopirolidynę) o temperaturze wrzenia 95–97°C/13 hPa. Wydajność procesu wynosiła 75%.

**Przykład VI.** W trakcie mieszania 4,6 g (0,11 mola) cyjanamidu, 0,2 g chlorku trójbutylobenzylamoniowego, 55 ml 50%-owego wodnego roztworu NaOH i 100 ml benzenu, wkroplono roztwór 26,4 g (0,1 mola) o-dwubromometylobenzenu w 100 ml benzenu, utrzymując temperaturę mieszaniny 30°C. Po wkropleniu, całość mieszano w temperaturze 50–60°C przez 3 godziny, rozcieńczono wodą, oddzielono fazę organiczną i przemyto wodą. Pozostałość po oddestylowaniu benzenu krystalizowano z metanolu, otrzymując 10,4 g N-cyano-1,3-dwuwodoroizoidolu o temperaturze topnienia 234–236°C. Wydajność procesu wynosiła 72%.

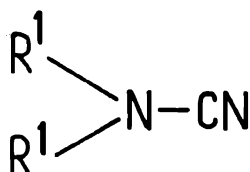
## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania N,N-dwupodstawionych pochodnych cyjanamidu o wzorze ogólnym 1, w którym  $R^1$  oznacza grupę alkilową, alkenylową, alkinyłową, aralkilową lub alkoksymetylenową przez reakcję cyjanamidu z czynnikami alkilującymi o wzorze ogólnym  $R^1X$ , w którym  $R^1$  ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chloru lub bromu, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się wobec stężonych, wodnych roztworów wodorotlenków metali alkalicznych i IV-rzęd. soli amoniowych jako katalizatorów.

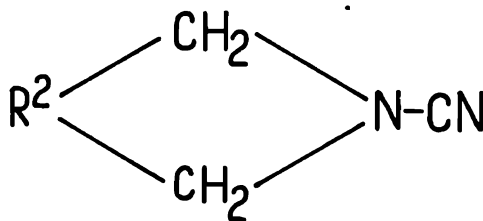
2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że IV-rzęd. sole amoniowe stosuje się w ilości mniejszej niż 0,1 mola na 1,0 mol cyjanamidu.

3. Sposób wytwarzania N,N-dwupodstawionych pochodnych cyjanamidów o wzorze ogólnym 2, w którym  $R^2$  oznacza łańcuch polimetylenowy o 1–6 atomach węgla lub o-dwupodstawiony pierścień benzenowy przez reakcję cyjanamidu z dwufunkcyjnymi czynnikami alkilującymi o wzorze ogólnym  $XCH_2R^2CH_2X$ , w którym  $R^2$  ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chloru lub bromu, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się wobec stężonych, wodnych roztworów wodorotlenków metali alkalicznych i IV-rzęd. soli amoniowych jako katalizatorów.

4. Sposób według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m, że IV-rzęd. sole amoniowe stosuje się w ilości mniejszej niż 0,1 mola na 1,0 mol cyjanamidu.



WZÓR 1



WZÓR 2