

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49071

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 18.II.1963 (P 100 793)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 27.III.1965

Kl. 12 o, 11

MKP

UKD

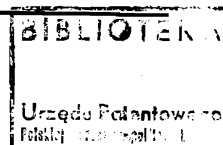
CO7C

121/66

Współtwórcy wynalazku: mgr Mieczysław Mąkosza, doc. dr Barbara Serafinowa, prof. dr Tadeusz Urbański

Właściciel patentu: Tarchomińskie Zakłady Farmaceutyczne „Polfa”
Przedsiębiorstwo Państwowe, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania trójpodstawionych pochodnych acetonitrylu



1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania trójpodstawionych pochodnych acetonitrylu o ogólnym wzorze $R\ R' R''CCN$ — w którym R — oznacza podstawnik aromatyczny, nienasycony lub heterocykliczny o charakterze aromatycznym np. fenyl, pirydyl itp., aktywujący wodory sąsiedniego atomu węgla, R' — wodór lub podstawnik węglowodorowy np. etyl, fenyl, a R'' — alkil lub aralkil.

Jak wiadomo, tego typu związki otrzymuje się dotychczas najczęściej przez alkilowanie halogenkami alkilowymi pochodnych acetonitrylu o ogólnym wzorze $R\ R'CHCN$, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenie. Proces alkilowania prowadzi się w obecności amidków metali alkalicznych jako środków kondensujących w ciekłym amoniaku lub w wyżej wrzących obojętnych rozpuszczalnikach organicznych takich jak toluen i ksylen. Sposób ten związany jest z poważną niedogodnością technologiczną. Mianowicie przy śladach wody istnieje niebezpieczeństwo wybuchu.

Stwierdzono, że można otrzymać trójpodstawione pochodne acetonitrylu w sposób znacznie prostszy, jeżeli proces alkilowania prowadzi się za pomocą halogenków alkilowych lub aralkilowych wobec wodorotlenków metali alkalicznych jako środków kondensujących oraz katalizatorów z grupy czwartorzędowych związków amoniowych, w środowisku wodnym lub hydrofilowego rozpuszczalnika organicznego albo w ich mieszaninach, a nawet bez rozpuszczalników.

2

Jako katalizatory reakcji stosuje się dowolne czwartorzędowe związki amoniowe, np. o wzorze ogólnym $R^1R^2R^3R^4N^+X^-$, w którym R¹, R², R³ i R⁴ oznaczają grupy alifatyczne, alicykliczne, aromatyczne, aromatyczno-alifatyczne, heterocykliczne lub grupy, w których atom azotu związku amoniowego stanowi część pierścienia heterocyklicznego, a X — oznacza anion nieorganiczny np. chlorowec, grupę wodorotlenową lub anion organiczny.

Związki amoniowe stosuje się w ilości mniejszej niż 0,1 mola na 1 mol nitylu.

Zamiast gotowych czwartorzędowych związków amoniowych można również stosować jako katalizatory aminy trzeciorzędowe, które w czasie reakcji tworzą z czynnikiem alkilującym związki amoniowe.

Sposobem według wynalazku można otrzymywać odpowiednie trójpodstawione pochodne o wzorze ogólnym $RR'R''CCN$, w którym podstawniki R' i R'' mogą być jednakowe lub różne wychodząc z odpowiednich mono- lub dwupodstawionych pochodnych acetonitrylu. Wychodząc ze związków o wzorze ogólnym RCH_2CN można otrzymywać związki $R(R')_2CCN$ lub ze związków o wzorze ogólnym $RR'CHCN$, związki $RR'R''CCN$. Np. stosując do reakcji fenyloacetonitrylu można w jednym etapie wprowadzić dwie grupy alkilowe.

Należy podkreślić, że kolejność wprowadzania reagentów w reakcji alkilowania może być dowolna.

Niżej podane przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. 117 g (1 mol) fenyloacetonitrylu miesza się z 160 g wodorotlenku sodu i 200 ml glikolu etylenowego; następnie dodaje się 2 g chlorku trójmetylobenzyloamoniowego i przez mieszaninę przedmucha się chlorek metylu. Po zakończeniu reakcji wydziela się 2-fenylo-2-metylopropionitryl o temperaturze wrzenia 110 °C/11 mm; wydajność 141 g (97%).

Przykład II. 179 g (1 mol) α -p-chloro-fenylo/-butyro-nitrylu, 126 g chlorku benzylu, 2,5 g chlorku trójpropyloallilo-amoniowego, 300 ml pirydyny i 180 g sproszkowanego KOH miesza się w ciągu 7 godzin. Następnie na mieszaninę działa się wodą i destyluje α -p-chloro-fenylo/benzylubutyronitryl o temperaturze wrzenia 185 °C/1 mm; wydajność 224 g (83%).

Przykład III. 97 g (0,5 mola) dwufenyloacetonitrylu, 103 g chlorku benzyhydrylu, 200 ml dioksanu i 1 g wodorotlenku trójetylobenzyloamoniowego wprowadza się w reakcję z 100 ml nasyconego roztworu NaOH w wodzie. Po zakończeniu reakcji i rozłożeniu produktu wodą sączy się 2,2,3,3-czterofenylopropionitryl o temperaturze topnienia 238 °C; wydajność 100%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania trójpodstawionych pochodnych acetonitrylu, o wzorze ogólnym $RR'R''CCN$, w którym R — oznacza podstawnik aromatyczny nienasycony lub heterocykliczny o charakterze aromatycznym lub inny aktywujący wodory sąsiedniego atomu węgla, R' — wodór lub podstawnik węglowodorowy, R'' — alkil lub aralkil przez alkilowanie pochodnych acetonitrylu, **znamienny tym**, że proces alkilowania prowadzi się za pomocą halogenków alkilowych lub aralkilowych wobec wodorotlenków metali alkalicznych jako środków kondensujących oraz w obecności katalizatorów w postaci dowolnych czwartorzędowych związków amoniowych w ilości mniejszej niż 0,1 mola na 1 mol nitrylu, w środowisku wodnym lub hydrofilowego rozpuszczalnika organicznego albo w ich mieszaninach, a nawet bez rozpuszczalników.
2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako katalizator stosuje się trzeciorzędową aminę, która w czasie reakcji tworzy z czynnikiem alkilującym odpowiedni związek amoniowy.