



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)
(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 01 07 80
(21) PV 4678-80

(40) Zverejnené 15 09 81
(45) Vydané 15 02 85

214 154

(11) (B1)

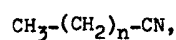
(51) Int. Cl.³
C 07 C 121/16

(75)
Autor vynálezu DEVÍNSKY FERDINAND ing., IACKO IVAN ing., KRASNEC ĽUDOVÍT prof. RNDr., BRATISLAVA,
KURILLOVÁ RUŽENA, LIPTOVSKÁ REVÚCA

(54) Spôsob prípravy 1-alkylkyanidov

1

Vynález sa týka spôsobu prípravy 1-alkylkyanidov obecného vzorca



kde $n = 7$ až 14, metódou medzifázovej katalýzy.

1-Alkylkyanidy, ktoré slúžia ako dôležité medziprodukty v organickej syntéze, sa dajú pripraviť niekoľkými metódami, ako je napr. pôsobenie brómu na NaOH na n-alkylamíny, pričom produkt vzniká v nízkych výťažkoch alebo z 1-halogén-alkánov pôsobením KCN v prostredí etanolu vo výťažku ca 80 %, reakčný čas je však neúmerne dlhý (30 h), prípadne reakciou 1-halogén-alkánu s kyanidmi niklu a medi. Ďalšie metódy sú reakcie alkoholov s trifenyfosfínom, CCl_4 a NaCN v dimetylformamide za varu, substitučné reakcie nitrilov s karboxylovými hydroxylamóniumchloridom za prítomnosti koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej, reakcie solí karboxylových kyselín s BrCN pri teplotách 250 až 300 °C, dehydratačné reakcie, napr. aldoxímov s acetanhydridom, amidov s P_4O_{10} , POCl_3 , PCl_5 , SOCl_2 apod., alebo redukcie nitroalkánov s NaBH_2S_3 a metódy menej bežné.

Väčšina týchto spôsobov prípravy má nevýhody v tom, že si vyžaduje vysoké teploty, prípadne špeciálne a drahé rozpúšťadlá a chemikálie alebo poskytuje nízke výťažky.

Známymi metódami prípravy sú reakcie za použitia medzifázových katalyzátorov, či už amínov, amóniových solí alebo fosfóniových solí, cyklických éterov, makrocyclických aminoéterov apod., ktoré poskytujú za miernych reakčných podmienok takmer kvantitatívne konverzie napr.

halogénalkánov na príslušné kyanidy.

Metóda, ktorá je predmetom vynálezu používa na prípravu 1-alkylkyanidov ako medzifázové katalyzátory amóniové soli typu benzyldodecyldimetylamóniumbromidu (Ajatín), N-[(1-etoxykarbonyl)pentadecyl]trimetylamóniumbromid (Septonex) a N,N'-bis(dodecyldemetyl)-1,6-hexandiámóniumdobromid. Ako substrát sa používa 1-halogénalkán a činidlom je NaCN. Použitie týchto katalyzátorov v organickej syntéze na uvedený účel je nové, doteraz neznáme, pričom Ajatín a Septonex sú tuzerské zlúčeniny produkované ako dezinficiencia.

V príkladoch sú uvedené typické metódy prípravy 1-alkylkyanidov, pričom príklady v nijakom prípade neobmedzujú rozsah použitia tejto metódy.

Príklad 1

0,12 mol NaCN a 0,01 mol benzyldodecyldimetylamóniumbromidu sa rozpustí v 80 ml vody za teploty miestnosti a pridá sa 0,12 mol 1-brómkatánu. Reakčná zmes sa intenzívne mieša a zahrieva na vodnom kúpeli počas 4 hodín na teplotu 80 až 90 °C. Po ochladení sa organická vrstva oddeľ a vodná vrstva sa vyextrahuje 3x50 ml chloroformu, vysuší sa bezvodým Na₂SO₄ a po oddestilovaní rozpúšťadla sa produkt predestiluje. Získa sa 1-oktylkyanid vo výťažku 96 % teórie.

Príklad 2

Pracovný postup ako i navážky sú rovnaké ako v príklade 1, namiesto 1-brómkatánu sa do reakcie použil 1-brómdékán a ako katalyzátor sa použil N-[(1-etoxykarbonyl)pentadecyl]trimetylamóniumbromid. Produkt 1-dodecylkyanid sa získal vo výťažku 94 % teórie.

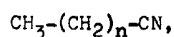
Príklad 3

Pracovný postup ako i navážky sú rovnaké ako v príklade 1, namiesto 1-brómkatánu sa použil 1-brómtetradekán a ako katalyzátor sa použil N,N'-bis(dodecyldemetyl)-1,6-hexandiámóniumdibromid v množstve 0,002 mol. Produkt 1-tetradecylkyanid vznikal vo výťažku 96 % teórie.

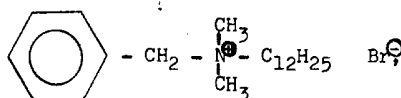
Všetky produkty sa identifikovali príslušnými fyzikálnymi konštantami a IČ-spektroskopiou. U všetkých bol v IČ-spektrách pozorovateľný charakteristický pás prislúchajúci valenčným vibráciám ν_{CN} pri 2 240 cm⁻¹. Fyzikálne konštanty produktov boli v zhode s údajmi literatúry.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

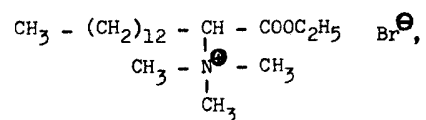
Spôsob prípravy 1-alkylkyanidov obecného vzorca



kde n = 7 až 14, z odpovedajúcich 1-halogénalkánov a kyanidu sodného za prítomnosti medzifázových katalyzátorov typu organických amóniových solí, vyznačený tým, že sa ako katalyzátoru používa benzyldodecyldemetylamóniumbromidu vzorca



N-[(1-etoxykarbonyl)pentadecyl]trimetylamóniumbromidu vzorca



alebo N,N'-bis(dodecyldimetyl)-1,6-hexándiamóniumdibromidu vzorca

