



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

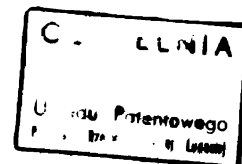
Zgłoszono: 85 05 03 (P. 253199)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 86 11 18

Opis patentowy opublikowano: 89 01 31

Int. Cl.⁴ C07C 120/00



Twórcy wynalazku: Andrzej Jończyk, Zbysław Owczarczyk

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania α - cyjanoenamin

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania α - cyjanoenamin o wzorze ogólnym 1, w którym R^1 oznacza grupę alkilową zawierającą 1 - 3 atomów węgla, grupę fenyłową lub grupę 4 - metoksyfenylową, R^2 oznacza atom wodoru, grupę metylową lub etylową lub R^1 i R^2 razem z atomem węgla do którego są przyłączone tworzą pięcio - lub sześcioczłonowy pierścień alicykliczny. α - Cyjanoenaminy są stosowane do wytwarzania kwasów karboksylowych podstawionych w pozycji α , które z kolei są ważnymi półproduktami w wielu gałęziach przemysłu chemicznego, zwłaszcza w przemyśle środków leczniczych, środków ochrony roślin i środków zapachowych.

Znany i opisany przez K. Takahaski, K. Shibasaki, K. Ogura i H. Lida w J. Org. Chem., 48, 3566 /1983/ sposób wytwarzania α - cyjanoenamin polega na kondensacji związków karbonylowych z α - /N - metyloanilino/ - acetonitrylem lub z α - /N - metyloanilino/ - α - /trimetylosililo/ - acetonitrylem, w ściśle bezwodnym tetrahydrofuranie w obecności wodoru potasowego. Stosowanie takiego układu zasada - rozpuszczalnik powoduje zagrożenie wybuchowe i stwarza trudności związane z dokładnym osuszeniem rozpuszczalników i aparatury oraz z koniecznością pracy w atmosferze gazu obojętnego. Ponadto reakcji kondensacji z α - /N - metyloanilino/ - acetonitrylem ulegają w tym układzie wyłącznie aldehydy aromatyczne.

Sposób według wynalazku polega na tym, że związki karbonylowe o wzorze ogólnym 2, w którym R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenie poddaje się kondensacji z α - /N - metyloanilino/ - acetonitrylem w obecności mieszaniny stałego sproszkowanego wodorotlenku metalu alkalicznego i węglanu metalu alkalicznego oraz czwartorzędowej soli amoniowej jako katalizatora. Mieszanina wodorotlenku metalu alkalicznego i węglanu metalu alkalicznego spełnia rolę zasady przeprowadzającej α - /N - metyloanilino/ - acetonitryl w anion. Ponadto mieszanina ta pochłania równomiernie wodę wydzielającą się w reakcji, co zapobiega zlepianiu się wodorotlenku i ułatwia mieszanie.

Reakcję prowadzi się w prosty sposób przez mieszanie wszystkich składników w rozpuszczalniku węglowodorowym lub w przypadku kondensacji w rozpuszczalniku węglowodorowym lub w przypadku kondensacji z alifatycznymi ketonami w ich nadmiarze, w temperaturze 10 - 90°C. Jako katalizatory stosuje się dowolne czwartorzędowe sole amoniowe, korzystnie zawierające w podstawnikach związanych z azotem co najmniej dwanaście atomów węgla. Sole te stosuje się korzyst-

nie w ilościach nie przekraczających 0,1 mola na 1,0 mol α - /N - metyloanilino/ - acetonitrylu. W przypadku stosowania aldehydów lub niesymetrycznych ketonów w reakcji powstają α - cyjanoenaminy w postaci mieszaniny izomerów E i Z. Wydajności α - cyjanoenamin wytwarzanych sposobem według wynalazku są wysokie, dzięki czemu surowe produkty są na tyle czyste, że można je stosować bezpośrednio do dalszych przemian, na przykład do przekształcenia w homologiczne kwasy karboksylowe. Czyste α - cyjanoenaminy wydziela się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem lub przez chromatografię kolumnową.

Sposób według wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I. W reaktorze umieszczono 30 ml benzenu, 13,0 g /0,197 m/ sproszkowanego wodorotlenku potasu, 5,0 g /0,036 m/ bezwodnego węglanu potasu, 5,0 g /0,034 m/ α - /N - metyloanilino/acetoniurylu, 0,43 g /0,00135 m/ bromku tetra - n - butyloamoniowego i 3,7 g /0,035 m/ benzaldehydu i całość mieszano w temperaturze 50°C przez 15 minut. Zawartość reaktora ochłodzono do temperatury pokojowej, odsączono stałe produkty i przemyto 50 ml benzenu. Z przesączu odpędzono rozpuszczalnik na wyparce obrotowej a pozostałość destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 6,7 g 1 - cyjano - 1 - /N - metyloanilino/ - 2 - fenyletylenu o temperaturze wrzenia 145 - 150°C /0,53.10¹ kPa/ /mieszanina izomerów E i Z/. Wydajność procesu wynosiła 84%.

Przykład II. W trakcie mieszania 2,6 g /0,395 m/ sproszkowanego wodorotlenku potasu, 10,6 g /0,1 m/ bezwodnego węglanu sodu, 10,0 g /0,068 m/ α - /N - metyloanilino/acetoniurylu i 0,15 g /0,00066 m/ chlorku trietylobenzyloamoniowego dodano 80,5 g /100 ml; 1,12 m/ ketonu metyloetylowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 50 - 60°C przez 30 minut, mieszaninę ochłodzono do temperatury 20°C, odsączono stałe produkty i przemyto benzenem. Z przesączu odpędzono pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnik i nadmiar ketonu a pozostałość poddano chromatografii na żelu krzemionkowym stosując do rozwijania mieszaninę chloroformu z heksanem. Otrzymano 9,6 g 1 - cyjano - 1 - /N - metyloanilino/ - 2 - metylobutenu - 1 jako mieszaninę izomerów E i Z. Wydajność procesu wynosiła 71%. Budowę produktu potwierdzono widmem ¹H NMR [δ ppm, CDCl₃ /TMS: 0,39/t, J = 7, 5Hz, 3H/, t, J = 7,5Hz, 3H/, 2,23/q, J = 7,5 Hz, 2H/, 2,47/q, J = 7, 5 Hz, 2H/, 3,02/s, 3H/, 6,68 - 6,98/m, 3 H/, 7,18 - 7,46/m, 2 H/].

Przykład III. Do 60 g /1,5 m/ sproszkowanego wodorotlenku sodu, 27,6 g /0,2 m/ bezwodnego węglanu potasu, 43,8 g /0,3 m/ α - /N - metyloanilino/acetoniurylu, 7,3 g /0,018 m/ chlorku trioktylometyloamoniowego i 300 ml benzenu dodano 25,9 g /0,36 m/ aldehydu izomasłowego i całość mieszano w temperaturze 10 - 15°C przez 15 minut, po czym w temperaturze 45 - 55°C przez 10 minut. Całość chłodzono, przesączono, stałe produkty przemyto toluenem i przesącz destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając frakcję o temperaturze wrzenia 120 - 123°C /0,66.10¹ kPa. Otrzymano 40,3 g mieszaniny izomerów E i Z 1 - cyjano - 1 - /N - metyloanilino/ - 3 - metylobutenu - 1. Wydajność procesu wynosiła 67%.

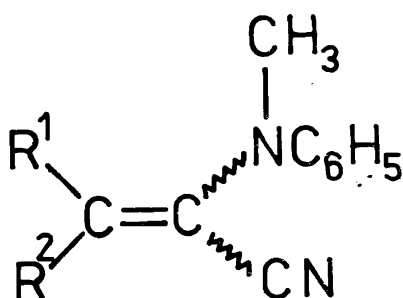
Przykład IV. W reaktorze umieszczono 120 ml toluenu, 78 g /1,16 m/ sproszkowanego wodorotlenku potasu, 25,0 g /0,18 m/ bezwodnego węglanu potasu, 30 g /0,2 m/ α - /N - metyloanilino/acetoniurylu, 19,6 g /0,2 m/ cykloheksanonu i 0,5 g /0,002 m/ bromku n - heptylo - N - pirydyloamoniowego i całość mieszano w temperaturze 75 - 85° przez 15 minut. Mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej, stałe produkty odsączono i przemyto toluenem. Z przesączu odpędzono toluen pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 42,8 g 1 - cyjano - 1 - /N - metyloanilino/ - 2,2 - pentametylenoetylenu o czystości 95% w postaci jasnobrazowej cieczy. Budowę produktu potwierdzono widmem IR $\nu_{\text{C}} = \text{N}/\text{CHCl}_3 = 2200 \text{ cm}^{-1}$. Wydajność procesu wynosiła 90%. Produkt nadawał się do dalszego stosowania bez konieczności dodatkowego oczyszczania.

Zastrzeżenia patentowe

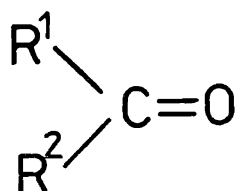
1. Sposób wytwarzania α - cyjanoenamin o wzorze ogólnym 1, w którym R¹ oznacza grupę alkilową zawierającą 1 - 3 atomów węgla, grupę fenyłową lub 4 - metoksyfenylową, R² oznacza atom wodoru, grupę metylową lub R¹ i R² razem z atomem węgla do którego są przyłączone tworzą

pięcio- lub sześciocłonowy pierścień alicykliczny, przez kondensację związków karbonylowych o wzorze ogólnym 2, w którym R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenie z α -/N- metyloanilino/acetoni-trylem, **znamienny tym**, że kondensację prowadzi się w obecności mieszaniny stałego sproszkowanego wodorotlenku metalu alkalicznego i węglanu metalu alkalicznego oraz czwartorzędowej soli amoniowej jako katalizatora.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że czwartorzędową sól amoniową stosuje się w ilościach nie przekraczających 0,1 mola na 1,0 mol α -/N- metyloanilino/ - acetonitrylu.



WZÓR 1



WZÓR 2