



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

224 683

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 27 10 81
(21) PV 7875-81

(51) Int. Cl.³ C 01 C 3/00

(40) Zveřejněno 27 05 83
(45) Vydáno 01 10 84

(75)

Autor vynálezu BENEŠ JAN ing..CSc., PRAHA
BERAN MILOŠ RNDr. CSc., PRAHA
ČERNÝ ANTONÍN RNDr. CSc., PRAHA
KŘEPELKA JIŘÍ ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby roztoku bromkyanu

Vynález se týká výhodného způsobu výroby roztoku bromkyanu v organickém rozpouštědle nemísitelném s vodou výhodně v methylenchloridu.

Bromkyan je široce používané činidlo důležité zvláště v organické synthese. Používá se např. při von Braunově reakci (viz např. H.A.Hageman v Org.Reactions 7, 198 (1953)), při Gattermannově synthese aldehydů (viz např. P.Karrer: Helv.chim.Acta 2, 28 (1919)), při přípravě nitrilů kyselin z olefinů (viz např. U.S.patent 2,653,963) a např. při zavedení nitrilové skupiny do molekuly aromatického uhlovodíku za podmínek Friedel-Craftsovy reakce (viz např. P.Karrer se sp.: Helv.chim.Acta 3, 261 (1920)). Dosavadní nejvýhodnější přípravu bromkyanu představuje postup uvedený v Org.Synthesis, Coll.Vol. 2, 150 (1943). Z reakce bromu a vodného roztoku kyanidu sodného, který se užívá v přebytku, se destilací získává vlhký bromkyan, který je nutno destilovat z chloridu vápenatého pro odstranění vlhkosti; výtěžek je 73 až 85 %. Postup je pracný a vyžaduje zvláštní obezřetnosti vzhledem k vysoké toxicitě bromkyanu. Při tom je známo, že bromkyan není stálý a může se explosivně rozkládat. Proto se nedoporučuje jeho skladování, nýbrž příprava potřebného množství vždy bezprostředně před použitím (viz tamtéž).

Vzhledem k tomu, že pro většinu uvedených reakcí lze používat roztoků bromkyanu v organickém rozpouštědle, zabývali se autoři vynálezu hledáním vhodného způsobu přípravy zmíněných roztoků a takový způsob našli.

Podle vynálezu se roztok bromkyanu v organickém rozpouštědle nemísitelném s vodou dá vyrábět tím způsobem, že se ve dvoufázovém systému tvořeném vodou a methylenchloridem uvádí při 0° C do reakce brom s ekvivalentem kyanidu alkalického kovu, zejména kyanidu draselného nebo sodného, načež se organická fáze obsahující vzniklý bromkyan oddělí a vy-

suší chloridem vápenatým.

Jako vhodných rozpouštědel lze pro uvedenou reakci používat mimo methylenchloridu i dalších s vodou se nemísících rozpouštědel, např. chlorovaných uhlovodíků jako chloroformu nebo tetrachlormethanu, alifatických etherů, jako diethyletheru, alifatických, alicyklických nebo aromatických uhlovodíků, jako hexanu, cyklohexanu nebo benzenu, nebo nitrobenzenu, anebo jejich směsí.

Jako kyanidu alkalického kovu lze používat kyanidu draselného nebo kyanidu sodného.

Reakci lze provádět výhodně při 0°C , za použití přesného mol-ekvivalentu reakčních složek.

Jako indiferentního sušícího prostředku lze použít bezvodého chloridu vápenatého.

Postup podle vynálezu odstraňuje pracnost přípravy bromkyanu, nutnost destilace bromkyanu a manipulace s pevným bromkyanem nebo jeho taveninou, a nebezpečí vystavení toxickému účinku jeho par. Vzhledem ke snadnosti provedení umožňuje vynález připravit dostatek suchého bromkyanu v roztoku vhodného organického rozpouštědla vždy bezprostředně před jeho použitím v prakticky teoretickém výtěžku. Zjistilo ^{se} totiž, že při použití přebytku alkalického kyanidu, jež je doporučováno při dosavadních přípravách bromkyanu, dochází ke vzniku nereaktivního trimeru bromkyanu s tím ke snížení výtěžku bromkyanu. Zachování ekvivalence mezi bromem a kyanidem alkalického kovu podle vynálezu tento nedostatek odstraňuje. Dosažení ekvivalence je dobře patrné, neboť je doprovázeno vymizením charakteristického zbarvení reakční směsi volným bromem. Roztok bromkyanu připravený podle vynálezu je při uložení v chladu stabilní, lze jej tak skladovat více dní a nehrozí při tom nebezpečí jeho explosivního rozkladu. Je vhodný pro výše uvedená syntetická použití.

Bližší podrobnosti způsobu výroby roztoku bromkyanu podle vynálezu a jeho použití při von Braunově demethylaci vyplývají s uvedených příkladů.

Příklad 1

Příprava roztoku bromkyanu

Roztok 16 g bromu (0,1 mol) ve 32 ml methylenchloridu se převrství 64 ml destilované vody. Za míchání a chlazení na 0°C se ke směsi pomalu

přikape roztok 4,9 g (0,1 mol) kyanidu sodného ve 20 ml destilované vody. Při dosažení ekvivalence bromu a kyanidu sodného přejde původně červeno-hnědé zbarvení na žluté, které po chvíli zmizí a směs zůstane trvale bezbarvá. Po oddělení se methylenchloridová fáze obsahující bromkyan suší chloridem vápenatým.

Příklad 2

Příprava D-6-kyan-8-kyanmethylergolinu-I von Braunovou reakcí

K suspensi 10 g D-6-methyl-8-kyanmethylergolinu v 1400 ml chloroformu se za intenzivního míchání přileje najednou výše připravený roztok bromkyanu v methylenchloridu. Po 40 h míchání se vyloučený produkt osaje a 2 h digeruje s 600 ml 2% vodného roztoku kyseliny vinné. Zbylý nerozpuštěný produkt se odfiltruje, promyje vodou a vysuší. Po reakci zbylá organická fáze se vytřepe 1% vodným roztokem kyseliny vinné a odpaří ve vakuu do sucha. Oba získané podíly D-6-kyan-8-kyanmethylergolinu-I po spojení váží 9,34 g (89,7%); t.t. 269 až 272 °C; produkt překrystalisovaný z 95% vodného ethanolu vykázal t.t. 276 až 278 °C, $[\alpha]_D^{20} + 46^\circ$ (c 0,4, pyridin).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

224 883

Způsob výroby ^{roztoku} bromkyanu reakcí bromu s ekvivalentem kyanidu alkalického kovu v methylenchloridu, vyznačující se tím, že se ve dvoufázovém systému tvořeném vodou a methylenchloridem uvádí při 0 °C do reakce brom s ekvivalentem ^{kyanidu} alkalického kovu, zejména kyanidu draselného nebo sodného, načež se organická fáze obsahující vzniklý bromkyan oddělí a vysuší chloridem vápenatým.