

Warszawa, 4 marca 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



007 c 103/20

BIBLIOTEKA

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24373.

Kl. 12 o, 25.

Schering - Kahlbaum A.- G.
(Berlin, Niemcy).

Sposób wytwarzania cyklicznych α -cyjanoketoimidów i cyklicznych α -cyjanoketonów.

Patent dodatkowy do patentu Nr 22277.

Zgłoszono 17 listopada 1934 r.

Udzielono 9 stycznia 1937 r.

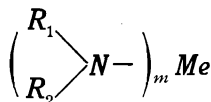
Pierwszeństwo: 18 listopada 1933 r. (Niemcy).

Najdłuższy czas trwania patentu do 21 października 1950 r.

Patent Nr 22 277 dotyczy sposobu, zgodnie z którym nitryle o wzorze:



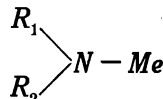
traktuje się środkami kondensującymi o wzorze:



w którym litery R_1 i R_2 oznaczają resztę alkylową, aralkylową, aryłową lub alicykliczną, Me — metal potasowcowy, wap-

niowcowy lub ziemny, jak np. Li , Na , Mg lub Al , m zaś wartościowość tego metalu, po czym utworzone α -cyjanoketoimidy ewentualnie się zmydla.

Przy dalszym opracowywaniu tego sposobu wykryto, że na wynik kondensacji wpływa stosowanie środka kondensującego o wzorze:



w którym litera R_1 oznacza resztę aromatyczną, litera R_2 — resztę niearomatyczną,

Me — metal potasowcowy, w roztworze o stężeniu bliskim punktu nasycenia lub w roztworze nasyconym, podczas gdy przeznaczony do kondensacji dwunitryl utrzymuje się stale w mieszaninie reakcyjnej w stężeniu możliwie słabym.

Ponadto wykryto, że wydajność cyjanoketoimidów cyklicznych przy pozostałych jednakowych warunkach jest tym większa, im większa jest liczba porządkowa użytego potasowca w układzie okresowym.

Doświadczenia porównawcze były przeprowadzone w sposób następujący.

3 litry eterowego roztworu środka kondensującego ogrzewano do wrzenia bez dostępu powietrza pod chłodnicą zwrotną. Następnie wlewano powoli w ciągu 3×24

godzin w sposób ciągły roztwór eterowy 0,2 cząsteczki dwunitrylu o 16 — 18 atomach węgla rozkładano produkt wodą i oddestylowywano przede wszystkim eter. Utworzoną aminę odpędzano ze środka kondensującego z parą wodną.

Nielotna pozostałość stanowi surowy α -cyjanoketoimid.

W celu określenia wydajności produktu cyklicznego okazało się korzystnym zmydlenie surowego ketonoimidu w ciągu 5-cio godzinowego gotowania z 70% -owym kwasem siarkowym na cyklopenta — względnie cykloheptadekanon i rozdzielenie obu ketonów w sposób odpowiedni, np. za pomocą destylacji z przegrzaną parą wodną.

Poniżej umieszczona tabela zawiera wyniki przeprowadzonych doświadczeń.

Środek kondensujący		Wydajność	
		ketonu C ₁₅	ketonu C ₁₇
etylofenyloamidek litu	0,14 n	22%	33%
„	0,7 „	33%	45%
„	2,0 „	46%	57%
metrylofenyloamidek sodu	0,6 „	65%	75%

Najkorzystniejsze więc wyniki, jak wpływa z powyższego, można osiągnąć za pomocą nasyconych roztworów środka kondensującego, spośród zaś rozmaitych środków kondensujących o jednakowym metalu należy dać pierwszeństwo środkom kondensującym o większej rozpuszczalności.

Przedstawione sposoby pracy wskazują, że w celu osiągnięcia większych wydajności produktu cyklicznego najkorzystniej jest stosować większy nadmiar odczynników. Według tego sposobu wydajność jest prawie trzykrotnie większa, niż wydajność osiągnięta według patentu Nr 22 277 przy pochodnych piętnastoczłonowych i dwa razy większa przy siedemnastoczłonowym układzie pierścieniowym.

Bardzo istotny warunek przy syntezie

układów pierścieniowych o więcej niż 6 członach pierścienia stanowi okoliczność, iż dwunitryl powinien w mieszaninie reakcyjnej stale wykazywać tylko bardzo nieznaczne stężenie, dwunitryl zatem należy wlewać do środka kondensującego bardzo powoli.

Skoro więc w powyżej wspomnianych warunkach przy stężeniu etylofenyloamidu litowego wynoszącym 0,14 n chce się otrzymać wydajność wynoszącą 33 — 35% teoretycznej wydajności cyjanoketoimidu o 15 atomach w pierścieniu, to czas trwania reakcji powinien wynosić 14×24 godzin. Przy użyciu 0,7 n roztworu takie same wyniki można już osiągnąć w ciągu 3×24 godz.

Przykład I. Z 20 g sodu, 56 g naftale-

nu i 116 g metyloaniliny przygotowuje się eterowy roztwór metylofenyloamidku sodowego w 1,3 l eteru absolutnego.

Do roztworu tego wlewa się gotując energicznie i mieszając w ciągu 72 godzin roztwór 20 g dwucyjano- 1,13 - trójdekanu (punkt topnienia 31 — 31,5°). Po rozłożeniu wodą otrzymuje się przezroczysty żółtawy roztwór, z którego po oddestylowaniu eteru usuwa się przez odpędzanie z parą wodną metyloanilinę i dwuhydronaftalen. Początkowo żywicowata pozostałość krzepnie po zarobieniu jej eterem i daje po odsączeniu 10,3 g 1 - cyjano - cyklotetradekanu - 2 - imidu w postaci bezbarwnych kryształów o punkcie topnienia 147° — 148°C (z estru octowego). Ługi macierzyste zatrzymują pewną ilość substancji zmieszanej z żywicami. W celu określenia całkowitej wydajności gotuje się je w ciągu 5 godzin z 70%-owym kwasem siarkowym i destyluje z parą wodną. Otrzymuje się wówczas jeszcze 1,85 g cyklotetradekanonu o punkcie topnienia 55°C, tak iż wydajność całkowita produktu kondensacji wynosi 62%.

Przykład II. Z 46 g sodu, 128 g naftalenu, 380 g izoamyloaniliny i 4 litrów eteru przygotowuje się roztwór izoamyl - fenylamidku sodowego i wlewa się w ciągu 32 godzi 23 g dwucyjano- 1,15 — pentadekanu (punkt topnienia 40° — 41°), rozpuszczonego w 300 cm³ eteru.

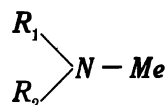
Otrzymany cyjanoketoimid zawierający 16-oczłonowy pierścień krystalizuje trudno. Wobec tego związek ten przerabia się natychmiast dalej na cykloheksadekanon

ogrzewając ketoimid w ciągu 5 godzin z 70%-owym kwasem siarkowym. Przy następującej potem destylacji z parą wodną z 22 g dwunitrylu otrzymuje się 16,12 g cykloheksadekanonu, co odpowiada 77% wydajności teoretycznej.

Przykład III. Dwunitryl kwasu azelainowego daje odpowiednio cyjanocyklo-oktanonoimid z wydajnością równą 90% wydajności teoretycznej. Tworzy on bezbarwne kryształy o punkcie topnienia 106° — 107°C.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania cyklicznych α - cyjanoketoimidów i cyklicznych α - cyjanoketonów według patentu Nr 22 277, znamieny tym, że środek kondensujący o wzorze:



w którym litera R_1 oznacza resztę aromatyczną, litera R_2 — resztę niearomatyczną, Me — potasowiec, najlepiej sól, stosuje się w roztworze o stężeniu bliskim punktowi nasycenia lub w roztworze nasyconym, przy czym dwunitryl utrzymuje się w mieszaninie reakcyjnej stale w bardzo słabym stężeniu.

Schering - Kahlbaum A. - G.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.