



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

231240

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 121/66

(22) Prihlášené 13 12 82
(21) (PV 9063-82)

(40) Zverejnené 13 01 84

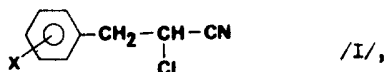
(45) Vydané 15 06 86

(75)
Autor vynálezu

UNGVARSKÝ CYRIL RNDr., BRATISLAVA, KOVAČIČOVÁ GABRIELA, CÍFER,
MICHÁLEK MILAN ing., MODRA, TRUCHLÍK ŠTEFAN ing. CSc., HUTÁK
EDUARD ing., HANDLOVSKÝ ANDREJ ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy nitrilov kyseliny 2-chlór-3-/substituovaný fenyl/-propiónovej

Vynález sa týka spôsobu prípravy nitrilov
kyseliny 2-chlór-3-/substituovaný fenyl/-
-propiónovej všeobecného vzorca I



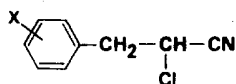
v ktorom X znamená atóm vodíka, chlóru,
nitroskupinu, metylskupinu alebo etylsku-
pinu reakciou príslušného anilínu kyseliny
chlorovodíkovej, dusitanu sodného a akrylo-
nitrilu v prostredí acetonu za prítomnosti
katalyzátora chloridu meďnatého. Diazotácia
a arylácia prebiehajú súčasne v jednom
stupni, pri teplote 10 až 65 °C.

Nitrily kyseliny 2-chlór-3-/substituovaný
fenyl/-propiónovej sa môžu použiť ako medzi-
produkty pri syntéze farmaceuticky a pesti-
cidne účinných látok.

Vynález sa týka spôsobu prípravy nitrilov kyseliny 2-chlór-3-/substituovaný fenyl/-propiónovej, dôležitých medziproduktov pri syntéze biologicky aktívnych látok používaných vo farmácii, na ochranu rastlín a podobne.

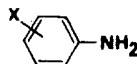
Je známe, že nitrily kyseliny 2-chlór-3-/substituovaný fenyl/-propiónovej je možné pripraviť reakciou diazóniových solí s akrylonitrilom. Tento postup prípravy spočíva v samostatnej príprave diazóniovej soli z príslušného anilínu a nasledujúcej Merweinovej reakcie /akrylácie/ s akrylonitrilom. Diazotácia sa obyčajne uskutočňuje tým spôsobom, že anilín sa najprv nechá zreagovať s kyselinou chlorovodíkovou na hydrochlorid, ktorý sa za chladenia pri 0 až 5 °C počas 2 až 4 hodín diazotuje vodným roztokom dusitanu sodného na diazóniovú soľ. Diazóniová soľ sa ešte filtruje, aby sa z nej odstránili tuhé nečistoty /diazotačné smoly/. Druhý stupeň - arylácia - sa uskutočňuje pridávaním diazóniovej soli do predloženej zmesi acetónu, akrylonitrilu a chloridu meďnatého pri teplote 20 až 45 °C, počas 2 až 3 hodín. Obe dve reakčné stupne sú z literatúry dostatočne známe /Groggins P. H.: Základní pochody org. synth. 132; Rondestwedt Ch. S. Ju. Organic Reaction XI. 189-232; J. Am. Chem. Sci. 78, 1228-1233; 79, 2942-2948; 80, 1904-1901; NSR pat. 1 768 815; Dombrovskij P. V., Fedorov B. S.: Probl. Poluch. Poluprod. Prom. Org. Sin. Akad. Nauk SSSR, Otd. Obshch. Tek. Khim 1967, 173-5 Rus.; Čs. pat. 144 278/.

Teraz bol nájdený spôsob prípravy nitrilov kyseliny 2-chlór-3-/substituovaný fenyl/-propiónovej všeobecného vzorca I



(I)

v ktorom X znamená atóm vodíka, chlóru, nitroskupinu, metylskupinu alebo etylskupinu z anilínu všeobecného vzorca II



(II)

v ktorom X má už uvedený význam, kyseliny chlorovodíkovej, dusitanu sodného a akrylonitrilu v prostredí acetónu a za prítomnosti katalyzátora chloridu meďnatého spôsobom podľa vynálezu. Podstata vynálezu spočíva v tom, že uvedenými činidlami sa pôsobí súčasne v jednom stupni pri teplote 10 až 65 °C, s výhodou pri teplote 30 až 45 °C.

Spôsob dávkovania reakčných zložiek sa môže uskutočniť nasledovne:

1/ Do zmesi acetónu, akrylonitrilu, chloridu meďnatého, hydrochloridu anilínu sa pridáva súčasne kyselina chlorovodíková a vodný roztok dusitanu sodného.

2/ Do zmesi acetónu, akrylonitrilu, anilínu, chloridu meďnatého a kyseliny chlorovodíkovej sa pridáva vodný roztok dusitanu sodného.

3/ Do zmesi acetónu, akrylonitrilu, chloridu meďnatého a kyseliny chlorovodíkovej sa pridáva súčasne acetónový roztok anilínu a vodný roztok dusitanu sodného.

4/ Do zmesi acetónu, akrylonitrilu, chloridu meďnatého a kyseliny chlorovodíkovej sa súčasne pridáva vodný, resp. vodno-acetónový roztok hydrochloridu anilínu a vodný roztok dusitanu sodného.

5/ Do zmesi acetónu, akrylonitrilu, kyseliny chlorovodíkovej, anilínu sa pridáva vodný roztok dusitanu sodného a roztok chloridu meďnatého s kyselinou chlorovodíkovou.

6/ Do zmesi acetónu, akrylonitrilu, anilínu a kyseliny chlorovodíkovej sa súčasne pridáva vodný roztok chloridu meďnatého a vodný roztok dusitanu sodného.

reakčná teplota môže byť s výhodou 30 až 40 °C. Mimoriadnu pozornosť pri jednostupňovej príprave nitrilov kyseliny 2-chlór-3-/substituovaný fenyl/-propiónovej podľa vynálezu si zasluži skutočnosť, že súčasným uskutočnením oboch reakcií diazotácie a arylácie v jednom stupni nedochádza k poklesu výťažku v porovnaní so známymi postupmi.

Výhoda jednostupňovej prípravy podľa vynálezu spočíva v podstatnom zjednodušení prípravy nitrilov kyseliny 2-chlór-3-/substituovaný fenyl/-propiónovej z východiskového anilínu a to najmä v znížení počtu pracovných stupňov. Ďalšou výhodou jednostupňovej prípravy nitrilov podľa vynálezu je súčasné využitie reakcie vznikajúcej nestálej diazoniovej soli s akrylonitrilom, čo umožňuje zvýšiť reakčnú teplotu diazotácie z 0 až 10 °C na 40 až 50 °C. Výhoda nového spôsobu podľa vynálezu spočíva ďalej v skrátaní reakčného času, úspore materiálu, energie a pracovných síl. Spôsob prípravy nitrilov kyseliny 2-chlór-3-/substituovaný fenyl/-propiónovej podľa vynálezu objasňujú, avšak neobmedzujú nasledujúce príklady.

Pr í k l a d 1

Do zmesi 66 cm³ acetónu, 31,9 g /0,25 mólu/ 99,5 %-ného p-chlóranilínu, 30 g /0,26 mólu/ 31,53 %-nej kyseliny chlorovodíkovej, 5 g 37 %-ného chloridu meďnatého a 33,2 g /0,62 mólu/ 99 %-ného akrylonitrilu sa za miešania a chladenia vodou súčasne pridalo 40 g /0,345 mólu/ 31,53 %-nej kyseliny chlorovodíkovej a 43,6 g /0,253 mólu/ 39,9 %-ného dusitanu sodného pri teplote 30 až 40 °C počas 45 minút. Po pridaní dusitanu sodného sa reakčná zmes nechala doreagovať ešte 15 minút, dokiaľ sa uvoľňoval elementárny dusík. Potom sa reakčná zmes nechala rozvrstviť. Z hornej organickej vrstvy po oddestilovaní acetónu a akrylonitrilu za normálneho tlaku a pri konci za zníženého tlaku 13,3 kPa do 100 °C sa získalo 51,9 g surového produktu, s 89,2 %-ným obsahom nitrilu kyseliny 2-chlór-3-/4-chlór-fenyl/-propiónovej, stanoveného plynovou chromatografiou, čo odpovedá 92,4 %-nému výťažku. Destiláciou surového produktu pri teplote 124 až 126 °C a tlaku 0,67 kPa sa získalo 44,2 g produktu o 98 %-nej čistote.

Pr í k l a d 2

Do zmesi 32 cm³ acetónu, 33,2 g /0,62 mólu/ akrylonitrilu, 5 g 37 %-ného chloridu meďnatého a 70 g /0,6 mólu/ 31,53 %-nej kyseliny chlorovodíkovej sa za miešania a chladenia vodou súčasne pridával acetónový roztok 31,9 g /0,25 mólu/ 99,5 %-ného p-chlóranilínu v 34 cm³ acetónu a 43,6 g /0,253 mólu/ 39,9 %-ného dusitanu sodného pri teplote 35 až 45 °C počas 45 minút. Po pridaní dusitanu sodného sa izolácia surového produktu nitrilu kyseliny 2-chlór-3-/4-chlórfenyl/-propiónovej uskutočnila podľa postupu uvedeného v príklade 1. Získalo sa 48,9 g surového produktu s 89,5 %-ným obsahom nitrilu kyseliny 2-chlór-3-/4-chlórfenyl/-propiónovej, stanoveného plynovou chromatografiou, čo odpovedá 88%-nému výťažku, počítanému na p-chlóranilín. Predestilovaním surového produktu sa získalo 43,7 g produktu o čistote 99 %-nej, teplota varu 129 až 130 °C/0,8 kPa.

Pr í k l a d 3

Do zmesi 66 cm³ acetónu, 31,9 g /0,25 mólu/ 99,5 %-ného p-chlóranilínu, 30 g /0,26 mólu/ 31,53 %-nej kyseliny chlorovodíkovej a 33,2 g /0,62 mólu/ akrylonitrilu sa za miešania a chladenia vodou súčasne pridával roztok 40 g /0,345 mólu/ 31,53 %-nej kyseliny chlorovodíkovej a 4 g chloridu meďnatého a 43,6 g /0,253 mólu/ 39,9 %-ného dusitanu sodného pri teplote 35 až 43 °C, počas 45 minút. Ďalším postupom, ako je uvedené v príklade 1 sa získalo 50 g surového produktu, z ktorého sa získalo 43,5 g nitrilu kyseliny 2-chlór-3-/4-chlórfenyl/-propiónovej o 99 %-nej čistote.

Pr í k l a d 4

Do zmesi 47,5 cm³ acetónu, 4,8 g /0,09 mólu/ akrylonitrilu, 3,72 g 37 %-ného chloridu meďnatého, 23 cm³ 31,53 %-nej kyseliny chlorovodíkovej a 10,6 g /0,08 mólu/ p-nitroanilínu

sa pridalo 14,0 g /0,08 mólu/ 39,9 %-ného dusitanu sodného pri 25 až 35 °C. Z organickej vrstvy sa získalo podľa postupu uvedeného v príklade 1 15 g nitrilu kyseliny 2-chlór-3-/4-nitrofenyl/-propiónovej, pevnej svetložltej látky o teplote topenia 111 až 113 °C, v 90 %-nom výťažku, počítané na p-nitroanilín.

Analýza - vypočítané	13,05 % N	16,84 % Cl
zistené	13,3 % N	17,28 % Cl

Pr í k l a d 5

Do zmesi 50 cm³ acetónu, 21,4 g /0,2 mólu/ 4-metylanilínu, 26,5 g /0,5 mólu/ akrylonitrilu, 57,8 g /0,5 mólu/ 31,58 %-nej kyseliny chlorovodíkovej a 2,5 g 37 %-ného chloridu meďnatého sa pridávalo 34,6 g /0,2 mólu/ 39,9 %-ného dusitanu sodného počas 40 minút, pri teplote 35 až 45 °C. Ďalším postupom uvedeným v príklade 1 sa získalo 30 g technického produktu, z ktorého destiláciou za zníženého tlaku vydestilovalo 26 g nitrilu kyseliny 2-chlór-3-/4-metylfenyl/-propiónovej pri teplote 93 až 95 °C/133 Pa, čo odpovedá 72,4 %-nému výťažku, počítané na 4-metylanilín. V literatúre je popísaný výťažok 66 %-ný.

Analýza - vypočítané	19,73 % Cl	7,79 % N
zistené	19,79 % Cl	7,68 % N

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy nitrilov kyseliny 2-chlór-3-/substituovaný fenyl/-propiónovej všeobecného vzorca I



v ktorom X znamená atóm vodíka, chlóru, nitriskupinu, metylskupinu alebo etylskupinu reakciou anilínu všeobecného vzorca II



v ktorom X má už uvedený význam, kyseliny chlorovodíkovej, dusitanu sodného a akrylonitrilu v prostredí acetónu za prítomnosti katalyzátora chloridu meďnatého vyznačujúci sa tým, že uvedenými činidlami sa pôsobí súčasne v jednom stupni pri teplote 10 až 65 °C, s výhodou pri 30 až 45 °C.