

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

103621

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27.08.76 (P. 192043)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.03.78

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1981

Int. Cl.² C07C 79/04
C07C 79/08
C07D 211/38

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego

Twórcy wynalazku: Zygmunt Matacz, Hanna Piotrowska

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania α -dwunitrozwiązków

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania α -dwunitrozwiązków o wzorze 1, w którym R^1 i R^2 każde oddzielnie oznaczają grupy alkilowe o 1–6 atomach węgla takie same lub różne lub R^1 i R^2 razem z atomem węgla, do którego są przyłączone tworzą pięcio- lub sześcioczłonowy pierścień alicykliczny lub heterocykliczny zawierający jeden lub dwa heteroatomy takie jak tlen lub azot. Związki te znajdują zastosowanie w syntezie organicznej.

Dotychczas α -dwunitrozwiązki tego typu otrzymywano przez działanie wodnym roztworem azotanu srebra lub rtęci na wodny roztwór nitrozwiązku i azotynu metalu alkalicznego lub przez działanie roztworem azotanu srebra lub rtęci na wodny roztwór soli nitrozwiązku i azotynu metalu alkalicznego. W obu przypadkach do mieszaniny reakcyjnej dodawano rozpuszczalnik organiczny, zwykle eter etylowy. Niezależnie od charakteru końcowego produktu z mieszaniny poreakcyjnej oddzielano przez sączenie lub wirowanie drobną zawiesinę metalicznego srebra lub soli rtęci jednowartościowej i po przemyciu osadu rozpuszczalnikiem organicznym ekstrahowano produkt z wodnego przesączu. Konieczność oddzielenia drobnokrystalicznego osadu stanowi duże utrudnienie technologiczne.

Stosowanie soli rtęciowych poza ich wysoką toksycznością, powoduje znaczny spadek wydajności procesu. Mechanizm działania azotanu srebra lub rtęci nie jest w pełni wyjaśniony i przyjmuje się, że w stanie przejściowym jeden lub dwa atomy srebra lub rtęci wchodzi w skład kompleksu zawierającego anion nitrozwiązku i anion azotynowy.

Okazało się, że sposób według wynalazku pozwala wyeliminować powyższe wady i niedogodności znanych sposobów.

Sposób według wynalazku polega na działaniu wodnym roztworem żelazicyjanku potasu na wodny roztwór soli drugorzędowego nitrozwiązku o wzorze ogólnym 2, w którym R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenie

i azotynu sodowego, w temperaturze 0–30°C. Wodny roztwór żelazicyjanku potasu wkrapla się dowodnego roztworu soli nitrozwiązku i azotynu sodowego w temperaturze 0–30°C, utrzymując mieszaninę reakcyjną w tym zakresie temperatur przez 2–30 minut i ekstrahuje produkt końcowy rozpuszczalnikiem organicznym, zwykle benzenem. Produkt krystaliczny odsąca się bezpośrednio z mieszaniny poreakcyjnej. Reakcja z żelazicyjankiem potasu przebiega wyłącznie z drugorzędowymi nitrozwiązkami pozwalając uzyskać żądane dwunitrozwiązki w prosty sposób z wysoką wydajnością.

Przedmiot wynalazku jest bliżej wyjaśniony w przykładach wykonania.

P r z y k ł a d I. W roztworze 3 g NaOH (0,075 mola) w 30 ml wody rozpuszcza się 4,45 g 2-nitropropanu (0,05 mola), dodaje się 6,9 g NaNO₂ (0,1 mola) i 50 ml benzenu. Następnie w temperaturze 30°C wkrapla się roztwór 33 g żelazicyjanku potasu (0,1 mola) w 100 ml wody, miesza w ciągu 25 minut, warstwę benzenową oddziela się, a warstwę wodną ekstrahuje dwukrotnie 25 ml benzenu. Połączone roztwory benzenowe przemywa się 25 ml wody i suszy siarczanem magnezu. Po oddestylowaniu benzenu pod zmniejszonym ciśnieniem produkt również destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 2,7 g 2,2-dwunitropropanu, co stanowi 40% wydajności teoretycznej.

P r z y k ł a d II. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I, lecz roztwór żelazicyjanku potasu wkrapla się w temperaturze 3°C i miesza w ciągu 0,5 godziny. Wydajność 2,2-dwunitropropanu wzrasta do 60%.

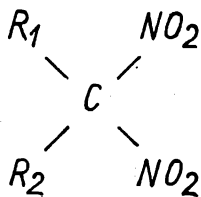
P r z y k ł a d III. 4,0 g 2-metylo-5-nitrodioksanu-1,3 (0,026 mola) rozpuszcza się w roztworze 2 g NaOH (0,5 mola) w 30 ml wody, dodaje 6,0 g NaOH₂ i 50 ml benzenu. Do mieszaniny tej w temperaturze 5°C wkrapla się roztwór 16,6 g żelazicyjanku potasu (0,05 mola) w 70 ml wody i miesza w ciągu 0,5 godziny. Warstwę organiczną oddziela się, a warstwę wodną ekstrahuje 30 ml benzenu. Połączone roztwory benzenowe przemywa się 25 ml wody i suszy siarczanem magnezu. Po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem benzenu produkt również oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 4,0 g 2-metylo-5,5-dwunitrodioksanu, co stanowi 80% wydajności teoretycznej.

P r z y k ł a d IV. Postępując analogicznie jak w przykładzie II z 6,55 g (0,05 mola) nitrocycloheksanu i takich samych ilości pozostałych substratów otrzymuje się 5,3 g 1,1-dwunitrocycloheksanu, co stanowi 60% wydajności teoretycznej.

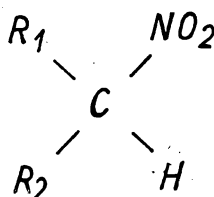
P r z y k ł a d V. Postępując analogicznie jak w przykładzie III z 4,7 g (0,025 mola) N-butylo-4-nitropiperidydy i takich samych ilości pozostałych substratów otrzymuje się 3,6 g N-butylo-4,4-dwunitropiperidydy, co stanowi 62% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania α-dwunitrozwiązków o wzorze ogólnym 1, w którym R¹ i R² każde oddzielnie oznaczają grupy alkilowe o 1–6 atomach węgla takie same lub różne, lub R¹ i R² razem z atomem węgla, do którego są przyłączone, tworzą pięcio- lub sześcioczłonowy pierścień alicykliczny lub heterocykliczny, zawierający jeden lub dwa heteroatomy takie, jak tlen lub azot, przez reakcję wodnego roztworu soli nitrozwiązku i azotynu metalu alkalicznego w obecności utleniacza, z n a m i e n n y t y m, że wodny roztwór soli drugorzędowego nitrozwiązku o wzorze ogólnym 2, w którym R¹ i R² mają wyżej podane znaczenie i azotynu sodowego poddaje się działaniu wodnego roztworu żelazicyjanku potasu, w temperaturze 0–30°C.



WZÓR 1



WZÓR 2