

Warszawa, 12 lutego 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



607c 89/02

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20890.

Kl. 12 q, 32/01.

Leon Lilienfeld
(Wiedeń, Austria).

Sposób otrzymywania alkoholoamin.

Zgłoszono 1 lipca 1932 r.

Udzielono 21 grudnia 1934 r.

Pierwszeństwo: 4 lipca 1931 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu otrzymywania produktów działania amoniaku na dwuchlorohydrynę. Dotychczasowe prace w tym kierunku, uskuteczniane głównie przez Berthelota (i Luca), jak również Clausa, doprowadzały do otrzymywania bezpostaciowych ciał, nierozpuszczalnych w żadnych rozpuszczalnikach i wskutek tego nie nadających się do reakcji chemicznych, jak również do innych celów.

Wynalazek niniejszy polega na stwierdzeniu, że można otrzymywać produkty oleiste lub syropowe, rozpuszczalne i technicznie cenne, gdy na niepodstawioną dwuchlorowcohydrynę alkoholu wielowartościowego działa się amoniakiem w temperaturze poniżej 100°C i temperaturę tę utrzy-

muje również przy wyodrębnianiu i ewentualnem oczyszczaniu powstałego produktu. Jeżeli jednak działanie amoniakiem przeprowadza się w obecności wody, to wówczas temperaturę można początkowo podnieść do 100°C lub powyżej, baczac jednak, aby temperatura obniżyła się do 100°C zanim produkt reakcji przejdzie w stan stały.

Reakcja ta może przebiegać w obecności rozpuszczalników lub ciał rozcieńczających, jak alkoholu lub wody, lub bez nich.

Produkty, otrzymywane sposobem według wynalazku niniejszego, można stosować do reakcji syntetycznych, jak również do celów leczniczych lub kosmetycznych.

Poniżej podano kilka przykładów wy-

konania sposobu według wynalazku, jednakże wynalazek nie ogranicza się do podanych szczegółów.

Przykład I. 1185 części wagowych roztworu amonjaku w alkoholu absolutnym (otrzymanego przez wprowadzenie 240 części wagowych suchego amonjaku do 1000 części wagowych alkoholu absolutnego w 0°C) dodaje się do 1000 części wagowych α - dwuchlorohydryny i otrzymaną mieszaninę przechowuje się w szczelnie zamkniętym naczyniu w temperaturze 16 do 18°C, wstrząsając od czasu do czasu, w ciągu 10 dni. Następnie przezroczysty alkoholowy ług macierzysty oddziela się od wytworzonych kryształów chlorku amonu przez sączenie, kryształy chlorku amonu przemywa się alkoholem absolutnym, a czysty przesącz alkoholowy wraz z alkoholem, służącym do przemywania, poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 30 do 35°C, w celu usunięcia zeń alkoholu i amonjaku.

Pozostałość tworzy czysty, żółty, bardzo lepki olej, rozpuszczalny w wodzie i alkoholu, ale nierozpuszczalny w eterze.

W razie potrzeby poddaje się otrzymany produkt reakcji oczyszczania według jednego z następujących sposobów.

Sposób 1. Z surowego produktu reakcji, to jest z produktu, otrzymanego po oddestylowaniu alkoholu i amonjaku, usuwa się znajdującą się w nim ewentualnie α - dwuchlorohydrynę przez oddestylowanie jej pod zmniejszonym ciśnieniem (15 do 18 mm) w temperaturze 70 do 80°C.

Ponieważ wytworzony produkt jest wrażliwy na działanie ciepła, nie należy więc przekraczać temperatury 70 — 80°C.

Produkt, otrzymany po destylacji, jest to czysty, żółty i bardzo gęsty syrop o konsystencji bardzo gęstego miodu lub terpentyny weneckiej.

Sposób 2. Surową masę reakcyjną, otrzymaną po oddestylowaniu alkoholu i

amonjaku, ugniata się z dodawaniem kolejno porcjami eteru dopóty, aż próbka użytego eteru, po odparowaniu, przestanie wykazywać pozostałość, poczem masę tę suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem, w temperaturze pokojowej.

Produkt ostateczny jest to prawie czysty, żółty syrop o konsystencji bardzo gęstego miodu lub terpentyny weneckiej.

Sposób 3. Mieszaninę reakcyjną, zawierającą jeszcze alkohol i amonjak, wkrapla się powoli do dużej ilości eteru, stale mieszając. Powstały mleczny osad o postaci masy ciastowatej zbiera się częściowo na powierzchni ścian i częściowo na dnie naczynia, w którym odbywa się strącanie. Po usunięciu prawie czystego ługu macierzystego przez zlewanie, pozostały osad zbiera się i ugniata z dodawaniem kolejno porcjami eteru dopóty, aż próbka użytego eteru, po odparowaniu, przestanie wykazywać pozostałość, poczem osad ten suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze pokojowej. Produkt ostateczny stanowi żółtą masę o konsystencji terpentyny weneckiej.

Sposób 4. Surowy produkt reakcji, to jest produkt, otrzymany po oddestylowaniu alkoholu i amonjaku, lub też produkt, otrzymany po oddestylowaniu niezmiennego α - dwuchlorohydryny (pierwszy sposób oczyszczania), rozpuszcza się w małej ilości wody, poczem powstały czysty roztwór oziębia się do 8°C i strąca, stale mieszając, zapomocą 20% roztworu węglanu sodowego. Powstały oleisty osad osiada na dnie naczynia jako gęsta, mętna masa oleista. Po kilkogodzinnem odstaniu się, oleisty osad oddziela się od ługu macierzystego przez zlewanie. Ostateczny produkt rozpuszcza się w wodzie, alkoholu rozcieńczonym, alkoholu metylowym i suszy go w próżni w temperaturze pokojowej.

Przykład II. Proces przeprowadza się tak, jak w przykładzie I, z tą jednak róż-

nicą, że zamiast 1185 części wagowych alkoholowego roztworu amonjaku stosuje się 1702 części wagowych alkoholowego roztworu amonjaku.

Przykład III. Proces przeprowadza się tak, jak w przykładzie I, z tą jednak różnicą, że zamiast 1185 części wagowych alkoholowego roztworu amonjaku stosuje się 2040 części wagowych alkoholowego roztworu amonjaku.

Przykład IV. Proces przeprowadza się tak, jak w przykładzie I, z tą jednak różnicą, że zamiast 1185 części wagowych alkoholowego roztworu amonjaku stosuje się 2720 części wagowych alkoholowego roztworu amonjaku.

Przykład V. Proces przeprowadza się tak, jak w przykładzie I, z tą jednak różnicą, że zamiast 1185 części wagowych alkoholowego roztworu amonjaku stosuje się 170 części wagowych alkoholowego roztworu amonjaku.

Przykład VI. Proces przeprowadza się tak, jak w przykładzie I, z tą jednak różnicą, że zamiast 1185 części wagowych alkoholowego roztworu amonjaku stosuje się 340 części wagowych alkoholowego roztworu amonjaku.

Przykład VII. Proces przeprowadza się tak, jak w przykładzie I, z tą jednak różnicą, że zamiast 1185 części wagowych alkoholowego roztworu amonjaku stosuje się 680 części wagowych alkoholowego roztworu amonjaku.

Przykład VIII. Proces przeprowadza się tak, jak w którymkolwiek z wyżej podanych przykładów, z tą różnicą, że czas trwania reakcji zamiast 10 dni wynosi 20 do 40 dni.

Procesy, podane w poprzednich przykładach można również przeprowadzać w ten sposób, że α - dwuchlorohydrynę rozpuszcza się w odpowiedniej ilości alkoholu i odpowiedniej ilości amonjaku, który wprowadza się do alkoholowego roztworu dwuchlorohydryny w postaci suchego gazowe-

go amonjaku, najkorzystniej przy jednoczesnym oziębianiu.

Przykład IX. Proces przeprowadza się tak, jak w przykładzie I, z tą jednak różnicą, że reakcja odbywa się w temperaturze 75°C w autoklawie, a czas jej trwania wynosi 3 godziny.

Ostateczny produkt ma wygląd i właściwości produktu, otrzymywanego według przykładu I.

Przykład X. Proces przeprowadza się tak, jak w przykładzie I, z tą jednak różnicą, że reakcja odbywa się w temperaturze 50°C w autoklawie w ciągu 3 godzin.

Końcowy produkt ma wygląd i właściwości produktu, otrzymywanego według przykładu I.

Przykład XI. Proces przeprowadza się tak, jak w przykładzie II, z tą jednak różnicą, że reakcja odbywa się w temperaturze 50°C w autoklawie, przyczem czas trwania reakcji wynosi 3 godziny.

Produkt końcowy ma wygląd i właściwości produktu, otrzymanego według przykładu II.

Techniczne korzyści sposobu według wynalazku jasno wynikają z faktu, że w razie przeprowadzania procesu według jednego z poprzednich przykładów w temperaturze 100 — 105°C otrzymuje się bezzapachowy produkt nierozpuszczający się względnie słabo rozpuszczający się w wodzie, alkoholu lub podobnym rozpuszczalniku i wskutek tego nienadający się do użytku.

Przykład XII. Produkt końcowy, otrzymany według jednego z przykładów I — XI, najkorzystniej po oczyszczeniu go zapomocą jednego ze sposobów oczyszczania, podanych w przykładzie I, ogrzewa się w temperaturze 100°C w ciągu 15 do 60 godzin. Podczas tego ogrzewania produkt przemienia się w przezroczysty lub przeświecający żywicowaty produkt rozpuszczalny w wodzie.

Przykład XIII. 1000 części wagowych

23% -owego wodnego roztworu amonjaku dodaje się do 1000 części wagowych α -dwuchlorohydryny, umieszczonej w szczelnie zamkniętym naczyniu, poczem wytworzona mieszaninę wstrząsa się bez ogrzewania. Ponieważ reakcja ta jest egzotermiczna, więc temperatura w ciągu krótkiego czasu podnosi się do 60—70°C i po 1 do 2 godzinach osiąga 110 do 120°C. Wkrótce ta gwałtowna reakcja ustaje, przyczem masa reakcyjna, w postaci czystego żółtego płynu, oziębia się samorzutnie. Podczas ochładzania wydzielają się kryształy NH_4Cl , które osiadają na dnie naczynia. Z ługu macierzystego oddziela się kryształy przez odsączenie i odparowanie przesączu w temperaturze 30 do 40°C pod ciśnieniem 15 do 18 mm. Bardzo lepka pozostałość, zawierająca kryształki, suszy się w próżni w temperaturze 30 do 40°C aż do usunięcia z niej wody, a następnie ciastowatą pozostałość ugniata się z dodawanymi kolejno porcjami alkoholu tak długo, aż próbka użytego alkoholu, po odparowaniu, przestanie wykazywać pozostałość.

Te roztwory alkoholowe łączy się, przesącza i usuwa z nich alkohol pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 30 do 40°C.

Sucha pozostałość ma wygląd lepkiej masy koloru ciemno żółtego. Jest ona rozpuszczalna w wodzie i alkoholu.

Proces według przykładu XIII można również przeprowadzić w ten sposób, że dwuchlorohydrynę rozpuszcza się w wodzie, a amonjak wprowadza się do wodnego roztworu dwuchlorohydryny w postaci suchego amonjaku gazowego.

Procesy według powyżej podanych przykładów można przeprowadzać i w ten sposób, że zamiast wodnego lub alkoholowego roztworu amonjaku stosuje się suchy gazowy amonjak, który wprowadza się bezpośrednio do α -dwuchlorohydryny, ochładzanej z zewnątrz zapomocą wody z lodem. Jest rzeczą jasną, że odparowanie

wody lub alkoholu nie jest konieczne, tak iż po skończonej reakcji i po usunięciu z otrzymanego produktu kryształów NH_4Cl przez sączenie przesącz będzie zawierał surowy produkt reakcji, który w razie potrzeby oczyszcza się zapomocą jednego ze sposobów oczyszczania, opisanych w przykładzie I.

Przy wykonywaniu procesu z uwzględnieniem tych zmian można wprowadzić gazowy amonjak do dwuchlorohydryny, jej związku homologicznego lub analogicznego bądź w ten sposób, że całkowitą odpowiednią ilość amonjaku wprowadza się odrazu, bądź też amonjak wprowadza się w kilku porcjach i operacjach. Te dwie możliwości są opisane w następujących dwóch przykładach.

Przykład XIV. 1000 części wagowych α -dwuchlorohydryny oziębia się do -10°C, poczem wprowadza się suchy amonjak gazowy dopóty, aż waga mieszaniny wynosić będzie 1230 części wagowych. Następnie masę reakcyjną odstawia się w temperaturze 16°C na przeciąg 3 do 5 dni. W tym czasie tworzy się większa ilość białych kryształów, które są prawdopodobnie kryształami chlorku amonu.

Po upływie 3 do 5 dni z produktu reakcji usuwa się kryształy przez sączenie, poczem przesącz umieszcza się w próżni, w temperaturze pokojowej, w celu usunięcia ostatnich śladów amonjaku.

Końcowy produkt jest to lepki, czysty olej, rozpuszczalny w wodzie lub alkoholu; pozostawiony na czas dłuższy mętnieje, lub nawet wydziela kryształy, które są prawdopodobnie kryształami chlorku amonu.

Otrzymany produkt można oczyścić według jednego ze sposobów oczyszczania, opisanych w przykładzie I.

Przykład XV. 1000 części wagowych α -dwuchlorohydryny oziębia się do 0°C, poczem wprowadza suchy gazowy amonjak aż do chwili, w której waga masy reakcyj-

nej wyniesie 1080 lub 1085 części wagowych. Wówczas masę reakcyjną pozostawia się w spokoju w ciągu 20 do 24 godzin, przyczem jedno z zamknięć naczynia, w którym przeprowadza się reakcję, pozostawia się otwartem. Następnie masę reakcyjną znów się oziębia do 0°C i ponownie wprowadza gazowy amonjak aż do chwili, w której waga masy reakcyjnej wyniesie 1170 do 1180 części wagowych, poczem naczynie reakcyjne pozostawia się przez noc w oziębielniku, przyczem jedno z jego zamknięć pozostawia się otwartem. W tym czasie wyraźnie wzrasta ilość wydzielonych kryształów chlorku amonu. Gdy część wprowadzonego amonjaku ulotni się podczas stania naczynia na lodzie, wówczas całkowity ciężar masy reakcyjnej wynosi 1140 do 1145 części wagowych.

Proces ten powtarza się jeszcze czterokrotnie, poczem otrzymuje się następujące ilości wagowe masy reakcyjnej.

Waga masy reakcyjnej trzeciego dnia natychmiast po wprowadzeniu amonjaku gazowego wynosi 1180 do 1190 części wagowych.

Waga masy reakcyjnej po pozostawieniu jej na lodzie przez noc wynosi 1150 do 1160 części wagowych.

Waga masy reakcyjnej czwartego dnia natychmiast po wprowadzeniu amonjaku gazowego wynosi 1190 do 1195 części wagowych.

Waga masy reakcyjnej po pozostawieniu jej przez noc na lodzie wynosi 1190 do 1195 części wagowych (bez strat).

Waga masy reakcyjnej piątego dnia natychmiast po wprowadzeniu amonjaku gazowego wynosi 1195 do 1200 części wagowych.

Waga masy reakcyjnej po pozostawieniu jej przez noc na lodzie wynosi 1190 do 1195 części wagowych (małe straty).

Waga masy reakcyjnej szóstego dnia natychmiast po wprowadzeniu amonjaku gazowego wynosi 1210 do 1220 części wagowych.

Następnie masę reakcyjną uwalnia się od nadmiaru amonjaku, przepuszczając przez nią strumień powietrza w ciągu 4 godzin, poczem końcowa waga masy wynosi 1175 do 1180 części wagowych.

Z otrzymanego produktu reakcji odzienia się kryształki przez odsączenie i pozostałość poddaje działaniu zmniejszonego ciśnienia w temperaturze pokojowej, w celu usunięcia śladów amonjaku.

Końcowy produkt stanowi lepki, czysty olej, rozpuszczalny w wodzie i alkoholu. Pozostawiony przez czas dłuższy w temperaturze pokojowej produkt mętnieje lub nawet wydziela kryształy, które są prawdopodobnie kryształami chlorku amonu.

Produkt ten można oczyścić np. według jednego ze sposobów oczyszczania, opisanych w przykładzie I.

Przykład XVI. Proces prowadzi się tak, jak w przykładzie I, z tą jednak różnicą, że zamiast 1185 części wagowych stężonego alkoholowego roztworu amonjaku stosuje się 7400 części wagowych 4%-owego roztworu amonjaku w alkoholu absolutnym.

W powyżej opisanych przykładach można zamiast α -dwuchlorohydryny stosować β -dwuchlorohydrynę.

W przykładach tych można w razie potrzeby stosować zamiast pochodnych chlorowych równoważnościowe ilości pochodnych bromowych lub jodowych.

Zamiast pochodnych chlorowcowych, użytych w przykładach, opisanych powyżej, można stosować równoważne ilości ich związków homologicznych lub analogicznych takich, jak np. butenylodwuchlorohydryna, 1,3-dwuchloro-2-metylo-propanol (2), alkohol dwubromoheksylowy, erytryl dwuchlorohydryny, mannit dwuchlorohydryny.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania alkoholoamin przez działanie amonjakiem na niepodsta-

wione dwuchlorowcohydryny alkoholi wielowartościowych, znamienny tem, że we wszystkich fazach otrzymywania, łącznie z oczyszczaniem i wyodrębnianiem produktów, utrzymuje się temperaturę poniżej 100°C, bądź też temperaturę, gdy początkowo została ona podniesiona powyżej 100°C, obniża się, zanim produkt reakcji przejdzie w stan stały, poniżej 100°C, w celu dalszego przeprowadzenia procesu otrzymywania włącznie z oczyszczaniem i wyodrębnianiem produktu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że na dwuchlorohydrynę działa się gazowym amonjakiem w obecności odpowiedniego rozpuszczalnika, jak alkoholu lub wody.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 2, znamienna tem, że na chlorohydrynę, jej związek homologiczny lub analogiczny działa się alkoholowym roztworem amonjaku w temperaturze poniżej 100°C.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 2,

znamienna tem, że wodny roztwór amonjaku poddaje się reakcji w temperaturze poniżej 100°C z dwuchlorohydryną, jej związkiem homologicznym lub analogicznym.

5. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że gazowym amonjakiem działa się bezpośrednio w temperaturze poniżej 100°C na dwuchlorohydrynę, jej związek homologiczny lub analogiczny.

6. Odmiana sposobu według zastrz. 1 lub 2, znamienna tem, że amonjak stosuje się pod postacią wodnego roztworu.

7. Odmiana sposobu według zastrz. 5, znamienna tem, że po początkowym podniesieniu temperatury do 100°C lub wyżej obniża się ją poniżej 100°C zanim produkt reakcji przejdzie w stan stały.

Leon Lilienfeld.

Zastępca: Inż. S. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.

