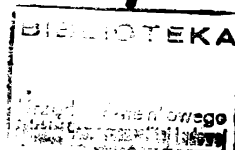


C07c 87/30



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 36516

Kl. 12q, 5

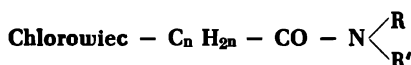
Variapat A. G.,
(Bazyleja, Szwajcaria)

Sposób wytwarzania czwartorzędowych związków amoniowych

Udzielono patentu z mocą od dnia 20 kwietnia 1951 r.

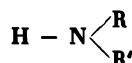
Pierwszeństwo: 21 kwietnia 1950 r. (Szwajcaria)

Stwierdzono, że można otrzymywać nowe, posiadające cenne właściwości, czwartorzędowe związki amoniowe, zawierające grupę trójfluorometylową, działając amidami chlorowco-kwasów tłuszczowych o łatwo wymiennym chlorowcu i o wzorze ogólnym



w którym R oznacza niepodstawiony lub dowolnie podstawiony alkil, aralkil, aryl lub resztę heterocykliczną, R'-wodór, alkil, aralkil lub aryl, na amoniak lub na pierwszo-, drugo-, lub trzeciorzędowe alifatyczne, alifatyczno-aralifatyczne, alifatyczno-hydroaromatyczne, alifatyczno-aromatyczne, aralifatyczne, hydroaromatyczne, aromatyczne lub cykliczne aminy, po czym wytworzone pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędowe amidy aminokwasów tłuszczowych alkilując lub aralkilując środkami alkilującymi albo też aralkilującymi do związków czwartorzędowych, przy czym co najmniej jeden składnik powinien zawierać grupę trójfluorometylową.

Amidy chlorowco-kwasów tłuszczowych stosowane jako materiał wyjściowy otrzymuje się poddając chlorowco-kwasy tłuszczowe lub odpowiednie ich pochodne, np. estry, haloalkidy lub bezwodniki działaniu pierwszo- lub drugorzędowych amin o wzorze ogólnym



w którym R oznacza niepodstawiony lub dowolnie podstawiony alkil, aralkil, aryl lub resztę heterocykliczną a R'-wodór, alkil, aralkil lub aryl.

Jako aminy można wymienić, np. dodecyloaminę, lauryloaminę, α -fenyldodecyloaminę, p-chlorobenzyl- α -dodecyloaminę, 4-metylobenzyl- α -dodecyloaminę, stearyloaminę, benzylaminę, 3,4-dwuchlorobenzylaminę, anilinę, toluidynę, ksylidynę, p-chloroanilinę, o-chloroanilinę, 3,4-dwuchloroanilinę, anizydyne, 2,4-dwuchloroanilinę, 2,5-dwuchloroanilinę, 3-trójfluorometyloanilinę, 3-trójfluorometylo-4-chloroanilinę, 3-trójfluorometylo-6-chloroanilinę, 2,4,6-

trójchloroanilinę, 3,4,5 - trójchloroanilinę, pięćchloroanilinę, 4-chloro-N-etyloanilinę, N-etylo- α -toluidynę, 2,6 - dwumetyloanilinę, 1,3 - dwuamino - 4 - chlorobenzen, 3,4 - dwuchloro-N-(4'-chlorobenzyl)-anilinę, 3-trójfluorometylo-(4'-chlorobenzyl) - anilinę, benzozlo-p-fenyleno-dwuaminę, 4 - aminodwufenyl, 4 - acetoamino-4' - aminodwufenyl, 4,4' - dwuaminodwufenyl, 4,4' - dwuaminostylben, siarczek 4,4' - dwuaminodwufenylowy, 4,4' - dwuaminodwufenylo-mocznik, 4,4'-dwuaminodwufenylosulfon, dwuanilid kwasu 4,4'-dwuaminomaleinowego, eter 4-amino - 2' 4' - dwuchlorodwufenylowy, 1-amino-2-metoksy-5-trójfluorometylobenzen, 1-amino-4 - trójfluorometylobenzen, 1 - amino - 2 - trójfluorometylobenzen, 1 - amino - 3,5 - bis - trójfluorometylobenzen, 1-amino-2, 5-bis-trójfluorometylobenzen, 1-amino- 2-chloro- 5-trójfluorometylobenzen, 1-amino- 2 - nitro- 4 - trójfluorometylobenzen, eter 4 - chloro - 2 - amino-3'-trójfluorometylo-1,1'-dwufenylowy, eter 2-amino-3'-trójfluorometylo-1, 1' - dwufenylowy, 4-amino- lub 2 - aminotrójfluorometylosulfobenzen, 4-chloro- 2-aminofenylo-metylosulfon, 5, 8-dwuchloro - 1 - naftyloaminę, 3 - chloro - 4 - metylo-6-metoksyanilinę, 3,4 - dwuchloro - 6 - metoksyanilinę, 4 - nitroanilinę, dwufenyloaminę, eter 4,4' - dwuchloro - 2 - amino - 1,1' - dwufenylowy, 4' - chloro - 4 - aminodwufenylosulfon, eter 4 - chloro - 4' - trójfluorometylo - 2' - amino-1,1' - dwufenylowy, 2 - aminobenzotiazol, tlenek 4-chloro - 3'-aminodwufenylowy, 3-aminofenotioksynę, benzohydryloaminę, 4,4'-dwuchlorobenzohydryloaminę, anilid kwasu 4-amino-3'-trójfluorometylobenzoesowego, 4 - aminobenzeno-3',4'-dwuchlorosulfonamid, anilid kwasu 4-amino-3',4'-dwuchlorobenzoesowego, dwuchlorokarbazol itd.

Jeżeli do reakcji stosuje się dwuaminy, można użyć jedną lub dwie cząsteczki chlorowcokwasu tłuszczowego lub jego pochodnej.

Jako chlorowcokwasy tłuszczowe lub ich pochodne stosuje się, np. kwasy α -chlorowcooctowe, α -chlorowcopropionowe, α -chlorowcomasłowe, α -chlorowcowalerianowe, α -chlorowcowe z nasion palmowych, β -chlorowcopropionowe, α -chlorowcobursztynowe itd.

Wytwarzanie amidów chlorowcokwasów tłuszczowych odbywa się według znanych sposobów, np. przez reakcję haloidków chlorowcokwasów tłuszczowych i wspomnianych amin w obecności lub nieobecności rozpuszczalnika.

Reakcja tak otrzymanego amidu chlorowcokwasu tłuszczowego i amin odbywa się według znanych sposobów, przy czym przy użyciu

amoniaku lub aminy pierwszo- drugo- lub trzeciorzędowej powstają odpowiednio pierwszodo czwartorzędowych amidy aminokwasów tłuszczowych z odszczepieniem chlorowcowodoru.

Drugo- lub trzeciorzędowe aminy zdolne do reakcji mogą posiadać przy atomie azotu jednokowe lub różne podstawniki; wszystkie aminy mogą być podstawione przez dowolne podstawniki w szczególności przez jedną lub więcej grup alkilowych, atomy chlorowca, grupy trójfluorometylowe; te aminy mogą również być prostsze, niż omówione jak i bardziej złożone, przy czym mogą posiadać jeden lub więcej heteroatomów.

Jako zdolne do reakcji aminy można wymienić amoniak, metyloaminę, etyloaminę, etanolaminę, propyloaminę, izopropyloaminę, butyloaminę, amyloaminę, izoamyloaminę, heksyloaminę, 2-etyloheksyloaminę, dodecyloaminę, α -dodecylobenzoyloaminę, benzoyloaminę, fenyletyloaminę, 4 - chlorobenzoyloaminę, 3,4 - dwuchlorobenzoyloaminę, benzohydryloaminę, 4,4'-dwuchlorobenzohydryloaminę, dwumetyloaminę, dwuetyloaminę, metyloetyloaminę, dwupropyloaminę, metylopropyloaminę, etylopropyloaminę, dwubutyloaminę, dwuamyloaminę, dwuheksyloaminę, dwu - 2 - etyloheksyloaminę, metylobutyloaminę, dwualyloaminę, dwuetanolaminę, dwuetyloaminoetanol, dwumetyloaminoetanol, dwupropanolaminę, N - metylobenzoyloaminę, N - metylo - 4 - chlorobenzoyloaminę, N - etylo - 4 - chlorobenzoyloaminę, 3,4 - dwuchloroanilid kwasu metyloaminooctowego, 3 - trójfluorometyloanilid kwasu metyloaminooctowego, 3 - trójfluorometylo - 5 - chloroanilid kwasu metyloaminooctowego, N-metylododecyloaminę, N-metylo- α - dodecylobenzoyloaminę, 6-metyloamino-4-chlorobenzofenon, piperidynę, 2-metylopiperidynę, morfolinę, czterohydrochinolinę, trójmetyloaminę, trójetyloaminę, N-dwumetylobenzoyloaminę, N-dwumetylo - 4 - chlorobenzoyloaminę, N-dwumetylo-3,4-dwuchlorobenzoyloaminę, N-dwuetylo-3,4-dwuchlorobenzoyloaminę, 3 - trójfluorometyloanilid kwasu dwumetyloaminooctowego, 3,4 - dwuchloroanilid kwasu dwumetyloaminooctowego, 3-trójfluorometyloanilid kwasu dwuetyloaminooctowego, 4 - (4' - chlorofenoksy) - anilid kwasu dwumetyloaminooctowego, 4 - trójfluorometyloanilid kwasu dwumetyloaminooctowego, 4 - chlorofenilo-0-dwumetyloaminoetylouretan, 3 - trójfluorometylofenilo-0-dwumetyloaminoetylouretan, 3 - trójflu-

orometylo - 4 - chlorofenylo - 0 - dwumetyloaminoetylouretan, 3,4 - dwuchlorofenylo-0-dwumetyloaminoetylouretan, 6 - dwumetyloamino-4-chloroacetofenon, dodecyloamid kwasu dwumetyloaminooctowego, dwumetyloaminododecyloaminę, dwumetyloaminododecyloaminę, N-dwumetylo - α - dodecylobenzyloaminę, dwumetyloaminoetylenoamid kwasu 3,4 - dwuchlorobenzoesowego, dwumetyloaminopropylenoamid kwasu 3,4-dwuchlorobenzoesowego, dwumetyloaminoetyleno - 3 - trójfluorometylobenzenosulfonamid, dwumetyloaminoetyleno-3-trójfluorometylo-4-chlorobenzenosulfonamid, dwumetyloaminoetyleno - 3,4 - dwuchlorobenzenosulfonamid, dwumetyloaminoetyleno - 4 - trójfluorometylobenzenosulfonamid, ester fenyloowy kwasu dwumetyloaminooctowego, metyloamino - bis-(3-trójfluorometylo-4-chloroanilid kwasu octowego), metyloamino-bis-(3-trójfluorometyloanilid kwasu octowego), N-dwumetylo-4-chlorofenoksyetyloaminę, N, N' - dwumetylopiperazyne, N, N' - dwubenzylpiperazyne, N, N' - dwu-4-chlorobenzylpiperazyne, N, N' - dwu-(3,4-dwuchlorobenzyl)-piperazyne, 3,4-dwuchloroanilid kwasu piparydynooctowego itd. Jeżeli w wyniku reakcji amidów chlorowców tłuszczowych i wyżej wymienionych amin otrzymuje się pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędowe amidy aminokwasów tłuszczowych, alkiluje się je lub aralkiluje w celu otrzymania związku czwartorzędowego, przy użyciu środków alkilujących, np. estrów nasyconych lub nienasyconych alkoholi i kwasów mineralnych, halogenków alkilowych, aralkilowych lub alkilenowych, chlorowcohydryn, dwualkilosiarczanów itd. albo też przez zastosowanie estrów kwasów sulfonowych.

Jako dalsze środki alkilujące lub aralkilujące zwłaszcza zasady trzeciorzędowe wchodzi w grę estry chlorowców tłuszczowych, amidy chlorowców tłuszczowych, chlorowcoalkilouretany, 6-chlorowcoketony, chlorowcoalkilomoczniki, etery chlorowcoalkilowe, wieloetery chlorowcoalkilowe, tioetery chlorowcoalkilowe, estrychlorowcoalkilowe kwasu węglowego, amidy kwasów chlorowcoalkilooctowych itd.

Jak wspomniano wyżej otrzymywany czwartorzędowy związek amoniowy powinien zawierać co najmniej jedną grupę trójfluorometylową. Przez odpowiednie dobranie składników można wytwarzać pożądane związki amoniowe posiadające grupy trójfluorometylowe o odpowiednio specyficznych właściwościach. W ten sposób reszta trójfluorometylowa pierwszorzę-

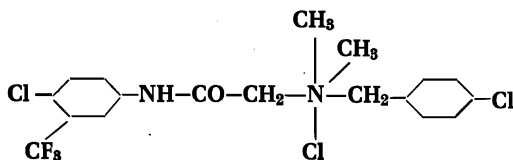
dowa może być zawarta w amidach chlorowców kwasów tłuszczowych, np. w 3-trójfluorometyloanilidzie kwasu chlorooctowego, 3-trójfluorometylo-4-chloroanilidzie kwasu chlorooctowego, 3-trójfluorometyloanilidzie kwasu α -chloropropionowego, 4-trójfluorometyloanilidzie kwasu chlorooctowego itd.; reszta ta może też być zawarta w środkach aralkilujących, np. w 3-trójfluorometyloanilidzie chlorowców kwasu tłuszczowego, w 3-trójfluorometylo-4-chlorofenylo-0-chloroetylouretanie itd.

Odmiany opisanego sposobu otrzymywania związków amoniowych posiadających grupy trójfluorometylowe, polega na tym, że zamiast amidów chlorowców kwasów tłuszczowych używa się estrów chlorowców kwasów tłuszczowych posiadających chlorowiec zdolny do reakcji, np. ester fenyloowy kwasu chlorooctowego. W ten sposób powstają czwartorzędowe estry fenylowe aminokwasów tłuszczowych. Te ostatnie można poddać reakcji z aminami, np. z 3-trójfluorometyloaniliną w roztworze wodnym, wodno-alkoholowym lub w postaci emulsji otrzymując omówione czwartorzędowe amidy aminokwasów tłuszczowych zawierających grupy trójfluorometylowe.

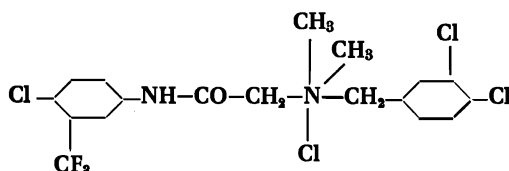
Te nowe czwartorzędowe amidy aminokwasów tłuszczowych zawierające grupy trójfluorometylowe mogą być używane do najróżnorodniejszych celów. Przy odpowiednim zestawieniu substratów reakcji można np. otrzymać doskonałe produkty pomocnicze dla przemysłu tekstylnego, jak środki do ochrony przed molami i innymi szkodnikami wełny, futer, piór itd. Związki amoniowe posiadające grupy trójfluorometylowe wyróżniają się dużą aktywnością w porównaniu z innymi produktami stosowanymi do podobnych celów. Przez odpowiednie podstawienie otrzymuje się środki grzybobójcze i bakteriobójcze znajdujące zastosowanie w najróżnorodniejszych dziedzinach. Substancji tych można również używać jako środków do zwalczania specjalnych szkodników, np. jako zaprawy do nasion lub środków ochronnych dla roślin.

Przykład I. a) 50 części 3-trójfluorometylo-4-chloroanilidu kwasu dwumetyloaminooctowego (otrzymanego znanym sposobem z 3-trójfluorometylo-4-chloroaniliny i chlorku chloroacetylalu a następnie przez reakcję otrzymanego 3-trójfluorometylo-4-chloroanilidu kwasu chlorooctowego i dwumetyloaminy) ogrzewa się w temperaturze 60°C z niewielkim nadmiarem chlorku 4-chlorobenzylu w 200 częściach kwasu octowego lub benzenu w ciągu 12 godzin. Wy-

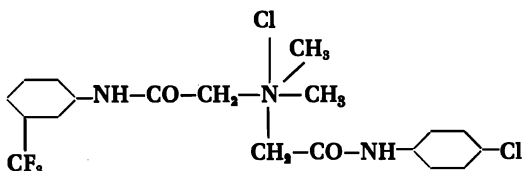
trąca się biały osad, który odsysa się, przemycwa eterem i suszy pod próżnią. Nowy związek jest rozpuszczalny klarownie w wodzie i odpowiada następującemu wzorowi



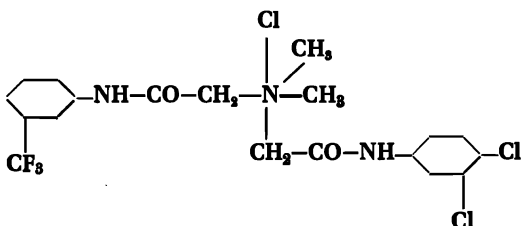
b) Jeżeli zamiast chlorku 4-chlorobenzylu użyje się odpowiedniej ilości lub nadmiaru chlorku 3, 4-dwuchlorobenzylu otrzymuje się produkt o następującym wzorze



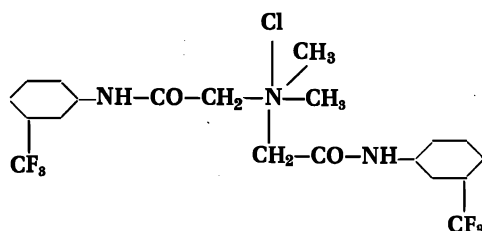
Przykład II. a) 25 części 3-trójfluorometyloanilidu kwasu dwumetyloaminooctowego (otrzymanego według znanego sposobu z 3-trójfluorometyloaniliny i chlorku chloroacetylenu a następnie przez reakcję otrzymanego 3-trójfluorometyloanilidu kwasu chlorooctowego i dwumetyloaminy) i obliczoną ilość 4-chloroanilidu kwasu chlorooctowego w 200 częściach estru octowego gotuje się w ciągu 24 godzin. Wytrąca się biały osad, który odsysa się, przemycwa estrem octowym a następnie eterem i suszy pod próżnią. Nowy czwartorzędowy związek odpowiada następującemu wzorowi



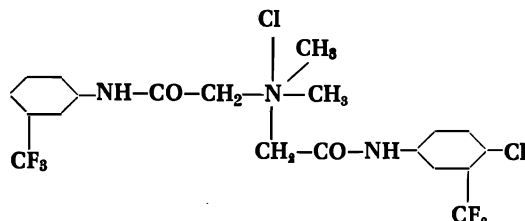
b) Jeżeli jako środka aralkilującego użyje się 3,4-dwuchloroanilidu kwasu chlorooctowego otrzymuje się nowy związek czwartorzędowy o następującym wzorze



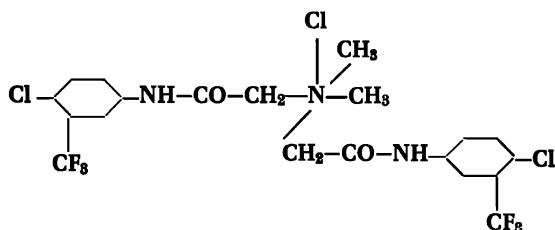
c) Jeżeli jako środka aralkilującego użyje się 3-trójfluorometyloanilidu kwasu chlorooctowego otrzymuje się nowy związek czwartorzędowy o następującym wzorze



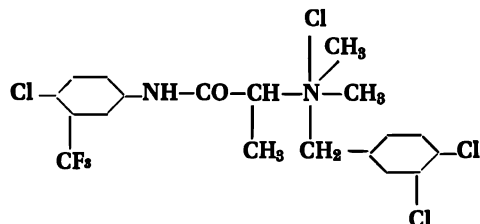
d) Jeżeli jako środka aralkilującego użyje się 3-trójfluorometylo-4-chloroanilidu kwasu chlorooctowego otrzymuje się nowy związek czwartorzędowy o następującym wzorze



Przykład III. Molowe ilości 3-trójfluorometylo-4-chloroanilidu kwasu dwumetyloaminooctowego i 3-trójfluorometylo-4-chloroanilidu kwasu chlorooctowego w estrze octowym gotuje się, mieszając, w ciągu 24 godzin. Wydziela się produkt trudno rozpuszczalny w wodzie. Produkt odsysa się, przemycwa estrem i suszy. Odpowiada on następującemu wzorowi

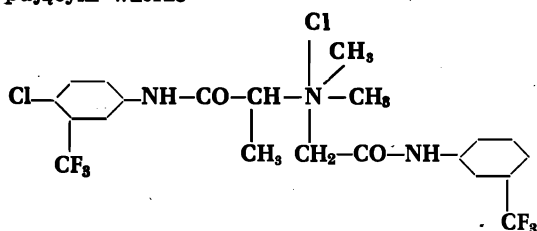


Przykład IV. a) 15 części 3-trójfluorometylo-4-chloroanilidu kwasu α-dwumetyloaminopropionowego i nadmiar chlorku 3, 4-dwuchlorobenzylu rozpuszcza się w estrze octowym i gotuje pod chłodnicą zwrotną w ciągu 12 godzin. Wydziela się biały osad, który odsysa się, przemycwa estrem octowym oraz eterem i suszy. Odpowiada on następującemu wzorowi

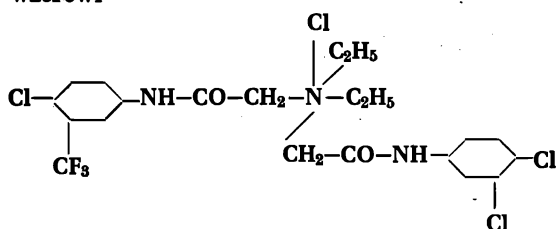


b) Jeżeli zamiast chlorku 3, 4-dwuchlorobenzylu użyje się 3-trójfluorometyloanilidu kwasu

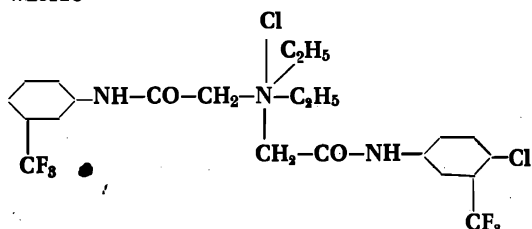
chlorooctowego otrzymuje się związek o następującym wzorze



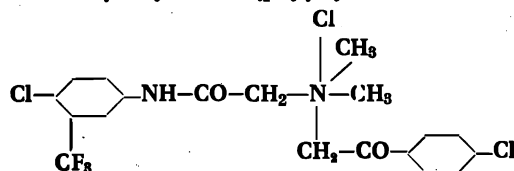
Przykład V. a) Molowe ilości 3-trójtfluorometylo-4-chloroanilidu kwasu dwuetyloamino-octowego i 3, 4-dwuchloroanilidu kwasu chlorooctowego rozpuszcza się w estrze octowym i ogrzewa w ciągu 12 godzin pod chłodnicą zwrotną. Wydziela się przy tym biały osad, który odsącza się i przemywa estrem octowym oraz eterem. Odpowiada on następującemu wzorowi



b) Przez reakcję 3-trójtfluorometyloanilidu kwasu dwuetyloamino-octowego i 3-trójtfluorometylo-4-chloroanilidu kwasu chlorooctowego powstaje produkt kondensacji o następującym wzorze

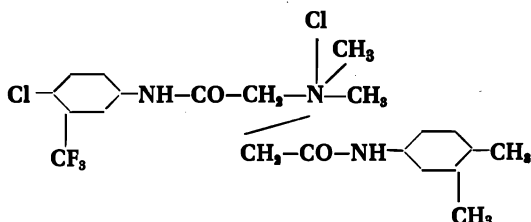


Przykład VI. 20 g 3-trójtfluorometylo-4-chloroanilidu kwasu dwumetyloamino-octowego i 13,5 g ω-chloro-4-chloroacetofenonu rozpuszcza się w kwasie octowym i gotuje w ciągu kilku godzin. Wydziela się nowy związek czwartorzędowy o następującej budowie

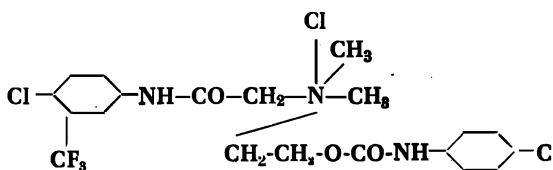


Przykład VII. Równocząsteczkowe ilości 3-trójtfluorometylo-4-chloroanilidu kwasu dwumetyloamino-octowego i 3,4-dwumetyloanilidu

kwasu chlorooctowego rozpuszcza się w kwasie octowym i ogrzewa w ciągu kilku godzin pod chłodnicą zwrotną. Wydziela się bezbarwny osad, który odsącza się, przemywa kwasem octowym oraz eterem i suszy. Odpowiada on następującemu wzorowi

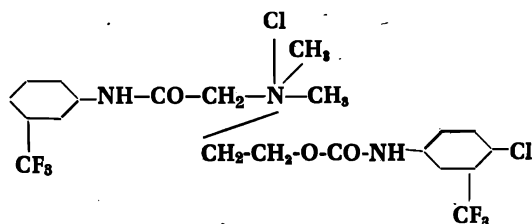


Przykład VIII. a) Równoważne ilości molo-we 3-trójtfluorometylo-4-chloroanilidu kwasu dwumetyloamino-octowego i 4-chlorofenyl-0-chloroetylouretanu rozpuszcza się w chlorobenzenie i ogrzewa w ciągu 24 godzin pod chłodnicą zwrotną. Wydzielony produkt odsącza się, przemywa chlorobenzenem i suszy. Odpowiada on następującemu wzorowi

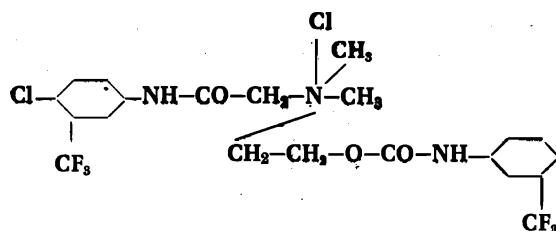


Ten sam produkt można otrzymać przez reakcję 4-chlorofenyl-0-dwumetyloaminoetylouretanu i 3-trójtfluorometylo-4-chloroanilidu kwasu chlorooctowego.

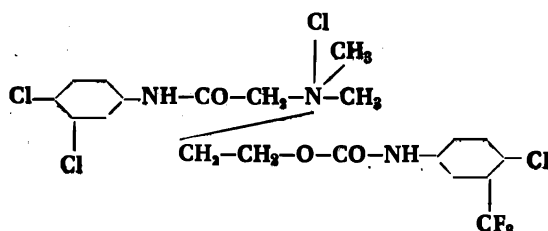
b) Przez reakcję 3-trójtfluorometyloanilidu kwasu dwumetyloamino-octowego i 3-trójtfluorometylo-4-chlorofenyl-0-chloroetylouretanu lub też 3-trójtfluorometylo-4-chlorofenyl-0-dwumetyloaminoetylouretanu i 3-trójtfluorometyloanilidu kwasu chlorooctowego powstaje czwartorzędowy związek o następującej budowie



c) Przez reakcję 3-trójtfluorometylo-4-chloroanilidu kwasu dwumetyloamino-octowego i 3-trójtfluorometylofenyl-0-chloroetylouretanu albo też 3-trójtfluorometylofenyl-0-dwumetyloaminoetylouretanu i 3-fluorometylo-4-chloroanilidu kwasu chlorooctowego powstaje związek czwartorzędowy o następującej budowie

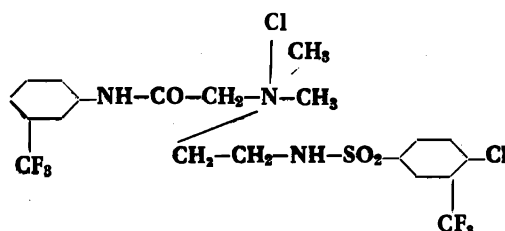


d) Przez reakcję 3-trójtfluorometylo-4-chloro-fenilo - 0 - dwumetyloaminoetylouretanu i 3,4-dwuchloroanilidu kwasu chlorooctowego po-wstaje związek o następującej budowie

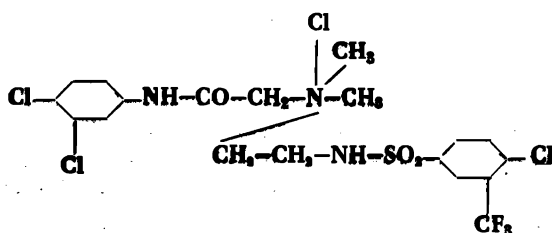


Przykład IX. a) 20 g dwumetyloaminoetyleno - 3-trójtfluorometylo-4-chlorofenylosulfamidu, otrzymanego przez działanie sulfochlorku 3-trójtfluorometylo-4-chlorobenzenu na asymetryczną dwumetylenodwuaminę i odpowiednią ilość 3-trójtfluorometyloanilidu kwasu chlorooctowego rozpuszcza się w kwasie octowym i gotuje w ciągu 12 godzin pod chłodnicą zwrotną.

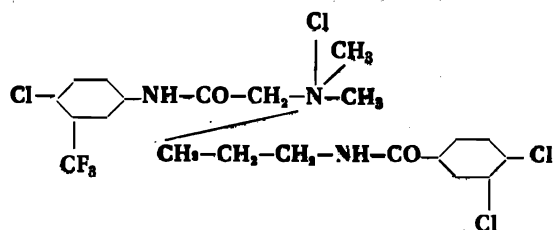
Wydziela się biały osad, który odsącza się i przemywa estrem octowym. Odpowiada on następującemu wzorowi



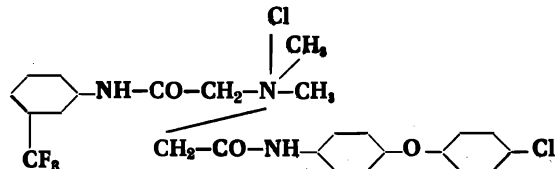
b) Przez reakcję dwumetyloaminoetyleno-3-trójtfluorometylo - 4 - chlorofenylosulfonamidu i 3, 4-dwuchloroanilidu kwasu chlorooctowego powstaje produkt kondensacji o następującym wzorze



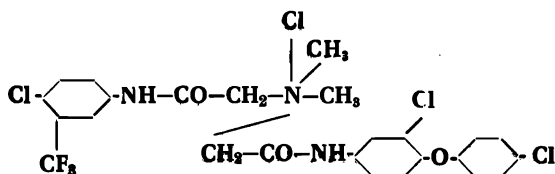
Przykład X. 25 g dwumetyloaminopropyle-no-3,4-dwuchlorobenzamidu otrzymanego z chlorku 3,4-dwuchlorobenzoiu i asymetrycznej dwumetylopropylenodwuaminy, i odpowiednią ilość 3-trójtfluorometylo-4-chloroanilidu kwasu chlorooctowego w estrze octowym ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu kilku godzin. Wytrącony osad odsącza się, przemywa estrem octowym i suszy. Odpowiada on następującemu wzorowi



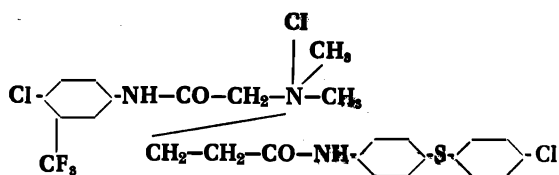
Przykład XI. a) 15 g 3-trójtfluorometylo-anilidu kwasu chlorooctowego i obliczoną ilość 4-(4'-chlorofenoksy)-anilidu kwasu dwumetylo-aminooctowego rozpuszcza się w 100 częściach estru octowego i ogrzewa w ciągu 24 godzin pod chłodnicą zwrotną. Następnie rozpuszczalnik odparowuje się. Produkt przekształca się z rozcieńczonego alkoholu, przy czym odpo-wiada on następującemu wzorowi



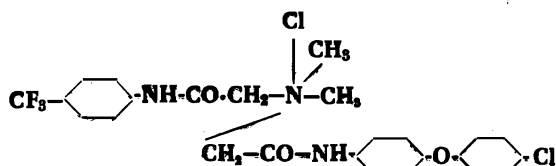
b) Przez reakcję 3-trójtfluorometylo-4-chloro-anilidu kwasu chlorooctowego i 3-chloro-4-(4'-chlorofenoksy)-anilidu kwasu dwumetylo-aminooctowego, albo też 3-trójtfluorometylo-4-chloroanilidu kwasu dwumetyloaminooctowe-go i 3-chloro-4-(4'-chlorofenoksy)-anilidu kwa-su chlorooctowego powstaje produkt kondensa-cji o następującym wzorze



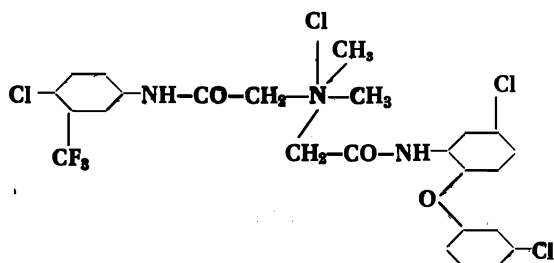
c) Przez reakcję 3-trójtfluorometylo-4-chloro-anilidu kwasu chlorooctowego i 4-(4'-chlorofe-nylosiarczko) - anilidu kwasu β-dwumetylo-aminopropionowego powstaje następujący pro-dukt kondensacji



d) Przez reakcję 4-trójtfluorometyloanilidu kwasu chlorooctowego i 4-(4'-chlorofenoksy)-anilidu kwasu dwumetyloaminooctowego powstaje produkt kondensacji o następującym wzorze

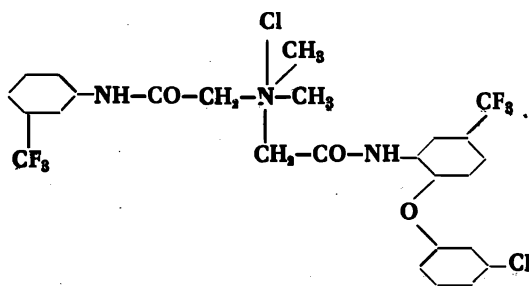


e) Przez kondensację 3-trójtfluorometylo-4-chloroanilidu kwasu chlorooctowego i 2-(4'-chlorofenoksy)-5-chloroanilidu kwasu dwumetyloaminooctowego powstaje produkt o następującej budowie



Produkt ten można również otrzymać przez reakcję 3-trójtfluorometylo-4-chloroanilidu kwasu dwumetyloaminooctowego i 2-(4'-chlorofenoksy)-5-chloroanilidu kwasu chlorooctowego.

f) Przez reakcję 3-trójtfluorometyloanilidu kwasu chlorooctowego i 2-(4'-chlorofenoksy)-5-trójtfluorometyloanilidu kwasu dwumetyloaminooctowego powstaje produkt o następującym wzorze

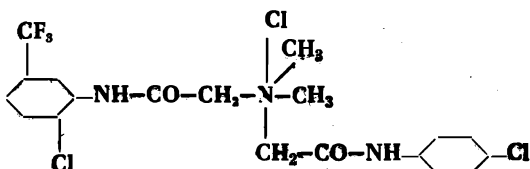


Przykład XII. a) 12 g 2-chloro-5-trójtfluorometyloanilidu kwasu dwumetyloaminooctowego i obliczoną ilość 4-chloroanilidu kwasu chloroo-

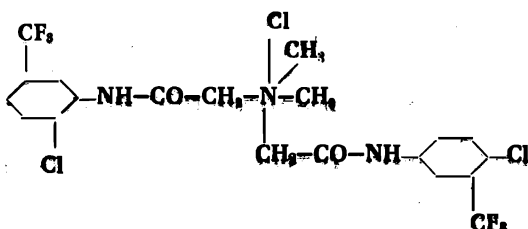
octowego rozpuszcza się w 100 g estru octowego i ogrzewa w ciągu 24 godzin w łaźni wodnej. Wydziela się biały osad. Osad ten odsącza się, przemycwa estrum octowym i suszy pod próżnią.

2-chloro-5-trójtfluorometyloanilid kwasu dwumetyloaminooctowego użyty jako materiał wyjściowy otrzymuje się według znanego sposobu z 2-chloro-5-trójtfluorometyloaniliny i chlorku chloroacetyl, przy użyciu, np. acetonu jako rozpuszczalnika w obecności roztworu węgla potasu. Przez reakcję 2-chloro-5-trójtfluorometyloanilidu kwasu chlorooctowego w wodnym roztworze dwumetyloaminy w temperaturze około 50°C otrzymuje się odpowiednią pochodną kwasu dwumetyloaminooctowego.

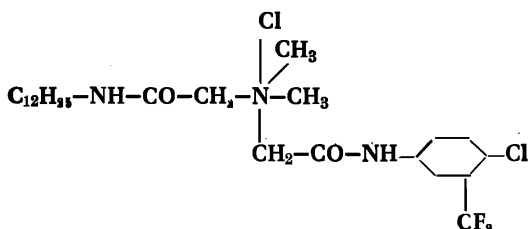
Czwartorzędowy produkt kondensacji posiada następującą budowę



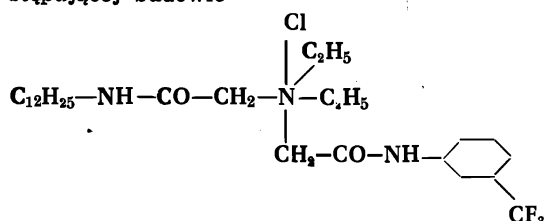
b) Przez kondensację 2-chloro-5-trójtfluorometyloanilidu kwasu dwumetyloaminooctowego i 3-trójtfluorometylo-4-chloroanilidu kwasu chlorooctowego lub przez kondensację 3-trójtfluorometylo-4-chloroanilidu kwasu dwumetyloaminooctowego i 2-chloro-5-trójtfluorometyloanilidu kwasu chlorooctowego powstaje następujący produkt



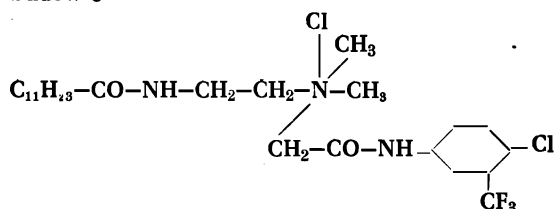
Przykład XIII. a) 50 g dodecyloamidu kwasu dwumetyloaminooctowego rozpuszcza się w estrze octowym i poddaje reakcji, ogrzewając w ciągu 12 godzin w łaźni wodnej z obliczoną ilością 3-trójtfluorometylo-4-chloroanilidu kwasu chlorooctowego. Wydziela się biały osad, który odsącza się i przekształca z mieszaniny alkoholu i estru octowego. Wodne roztwory nowego produktu pienią się silnie. Ten sam produkt można otrzymać przez reakcję dodecyloamidu kwasu chlorooctowego i 3-trójtfluorometylo-4-chloroanilidu kwasu dwumetyloaminooctowego. Produkt ten odpowiada następującemu wzorowi



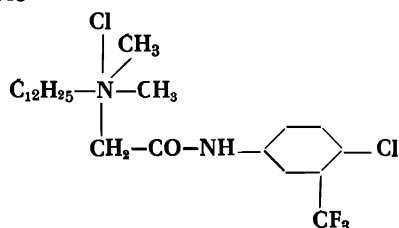
b) Przez reakcję dodecyloamidu kwasu dwumetyloaminooctowego i 3-trójfлуorometyloanilidu kwasu chlorooctowego powstaje produkt o następującej budowie



c) Przez reakcję asymetrycznego dwumetyloaminoetylenoamidu kwasu laurynowego i 3-trójfлуorometylo-4-chloroanilidu kwasu chlorooctowego w estrze octowym lub benzenie powstaje czwartorzędowa sól amoniowa o następującej budowie



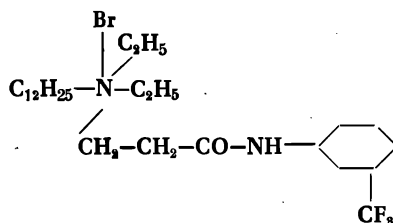
d) 18 g laurylodwumetyloaminy i obliczoną ilość 3-trójfлуorometylo-4-chloroanilidu kwasu chlorooctowego ogrzewa się najpierw w ciągu kilku godzin w temperaturze 60°C–65°C, później zaś w temperaturze 120°C. Powstaje bezkształtna masa łatworozpuszczalna w wodzie i silnie pieniąca się. Ten sam związek można otrzymać z 3-trójfлуorometylo-4-chloroanilidu kwasu dwumetyloaminooctowego i chlorku dodecyłu, przy czym odpowiada on następującej budowie



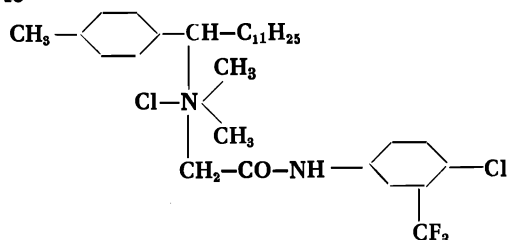
Syntezę tę można również przeprowadzić w rozpuszczalniku.

e) Przez reakcję 3-trójfлуorometyloanilidu kwasu β-dwumetyloaminopropionowego i brom-

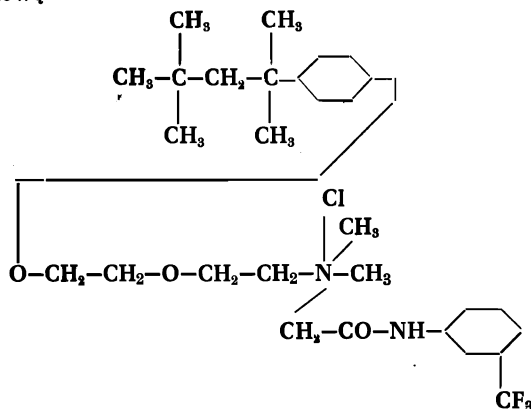
ku lauryłu powstaje produkt kondensacji o następującej budowie



f) 20 g 4-metylo-α-dodecylobenzyl-N-dwumetyloaminy i wyliczoną ilość 3-trójfлуorometylo-4-chloroanilidu kwasu chlorooctowego ogrzewa się bez rozpuszczalnika najpierw w ciągu kilku godzin w temperaturze 90–95°C potem w ciągu krótkiego okresu czasu w temperaturze 120°C do chwili kiedy pobrana próbka staje się rozpuszczalna w wodzie. Powstaje związek czwartorzędowy o następującej budowie

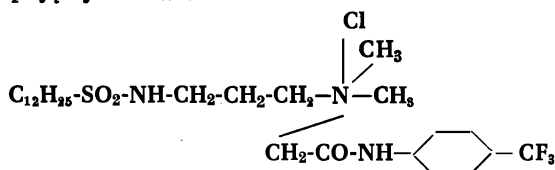


g) 16 g p-trzeciorz. oktylofenoksyetoksyetylodwumetyloaminy i wyliczoną ilość 3-trójfлуorometyloanilidu kwasu chlorooctowego rozpuszcza się w estrze octowym i ogrzewa w ciągu 12 godzin pod chłodnicą zwrotną. Wydziela się biały osad, który odsącza się i przekształtuje z alkoholu. Posiada on następującą budowę

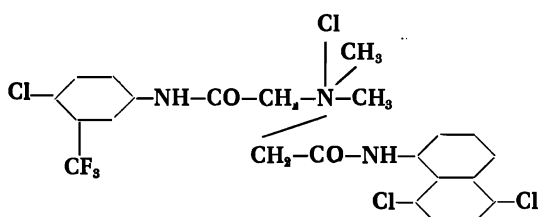


Zamiast p-trzeciorz. oktylofenoksyetoksyetylodwumetyloaminy można również użyć p-trzeciorz. oktylo-o-krezoksyetoksyetylodwumetyloaminy.

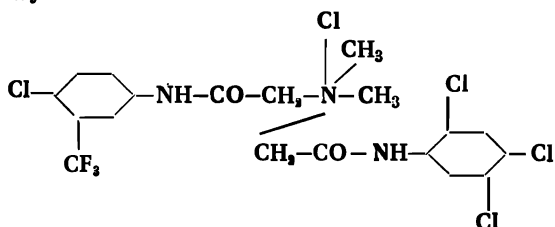
h) Przez reakcję asymetrycznego dwumetyloaminopropylenododecylosulfonamidu i 4-trójfliuorometyloanilidu kwasu chlorooctowego w estrze octowym powstaje rozpuszczalny w wodzie, pieniący się produkt kondensacji o następującej budowie



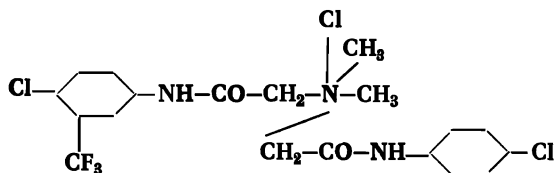
Przykład XIV. a) Równocząsteczkowe ilości 3-trójfliuorometylo-4-chloroanilidu kwasu dwumetyloaminooctowego i 5,8-dwuchloro-1-naftyloamidu kwasu chlorooctowego rozpuszczone w chlorobenzenie ogrzewa się, mieszając, w temperaturze 105 — 110°C. Powstaje biały osad, który odsącza się, przemywa najpierw chlorobenzenem, następnie eterem i suszy. Związek ten odpowiada następującemu wzorowi



b) Jeżeli zamiast 5,8-dwuchloro-1-naftyloamidu kwasu chlorooctowego użyje się 2, 4, 5-trójkloroanilidu kwasu chlorooctowego powstaje następujący czwartorzędowy związek amoniowy

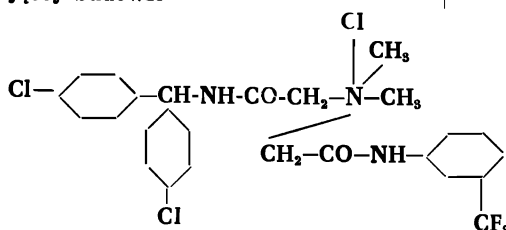


c) Przy użyciu jako środka aralkilującego 4-chloroanilidu kwasu chlorooctowego powstaje



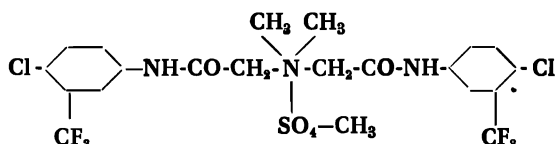
Przykład XV. 21 g 4,4'-dwuchlorobenzhydryloamidu kwasu dwumetyloaminooctowego (otrzymanego z 4,4'-dwuchlorobenzhydryloaminy i chlorku chloroacetyl) oraz następną

reakcję 4,4'-dwuchlorobenzhydryloamidu kwasu chlorooctowego z dwumetyloaminą) oraz wyliczoną ilość 3-trójfliuorometyloanilidu kwasu chlorooctowego ogrzewa się w ciągu 12 godzin w łaźni wodnej w estrze octowym. Wydziela się związek czwartorzędowy o następującej budowie

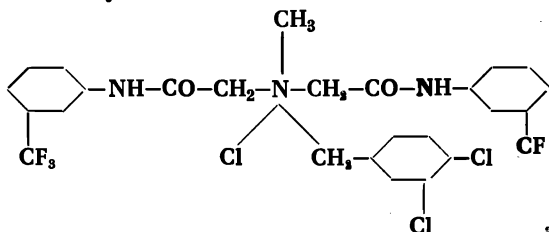


Przykład XVI. a) 15 g 3-trójfliuorometylo-4-chloroanilidu kwasu chlorooctowego rozpuszcza się w alkoholu i zadaje 40%owym alkoholowym roztworem metyloaminy, chłodząc lodem. Wytwarza się metyloamino-bis-(aceto-3-trójfliuorometylo-4-chloroanilid). Alkoholowy roztwór ogrzewa się w zamkniętym naczyniu do całkowitej syntezy, a następnie przez ochłodzenie oddziela się od nadmiaru dwumetyloaminy. Roztwór zadaje się wodą przy czym produkt kondensacji wytrąca się całkowicie. Produkt ten przekrystalizowany z alkoholu tworzy piękne kryształy.

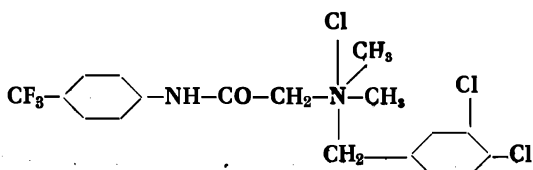
Równocząsteczkowe ilości tej trzeciorzędowej aminy i siarczanu dwumetylowego rozpuszcza się w estrze octowym i ogrzewa w ciągu pewnego czasu w łaźni wodnej. Otrzymuje się związek amoniowy o następującym wzorze



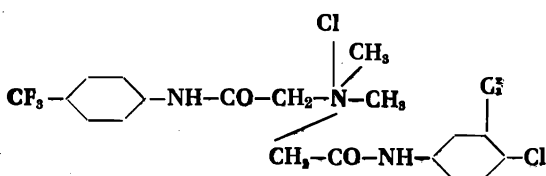
b) Jeżeli jako substratów użyje się 3-trójfliuorometyloanilidu kwasu chlorooctowego i metyloaminy powstaje w tych samych warunkach metyloamino-bis-(aceto-3-trójfliuorometyloanilid). Równocząsteczkowe ilości tej aminy i chlorku 3,4-dwuchlorobenzylu tworzą następujący trudnorozpuszczalny w wodzie związek amoniowy



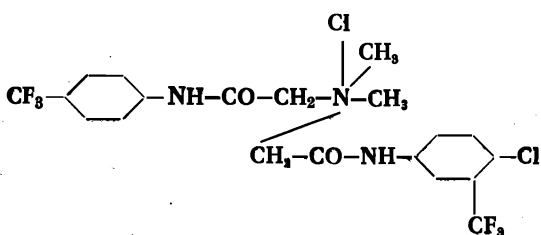
Przykład XVII. a) 8 g 4-trójtłuorometyloanilidu kwasu dwumetyloaminooctowego i nadmiar chlorku 3, 4-dwuchlorobenzylu rozpuszcza się w chlorobenzenu lub toluenie i, mieszając, ogrzewa się w temperaturze łaźni wodnej w ciągu 24 godzin. Wydziela się produkt kondensacji w postaci białego osadu. Osad ten odsysa się, przemywa tym samym rozpuszczalnikiem i suszy pod próżnią. Odpowiada on następującej budowie



b) 8 g 4-trójtłuorometyloanilidu kwasu dwumetyloaminooctowego i odpowiednią ilość 3,4-dwuchloroanilidu kwasu chlorooctowego rozpuszcza się w estrze octowym i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną w ciągu pewnego czasu. Wydziela się związek czwartorzędowy. Odsącza się go, przemywa estrem octowym i suszy pod próżnią. Odpowiada on następującemu wzorowi



c) Jeżeli zamiast 3,4-dwuchloroanilidu kwasu chlorooctowego użyje się 3-trójtłuorometylo-4-chloroanilidu kwasu chlorooctowego powstaje następujący związek czwartorzędowy



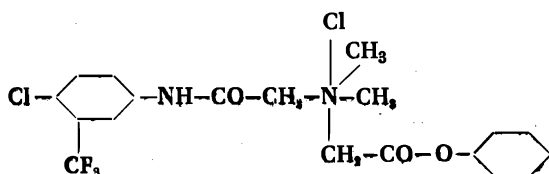
Przykład XVIII. a) 1/10 mola 3-trójtłuorometylo-4-chloroaniliny rozpuszcza się w acetonie i zadaje kroplami odpowiednią ilość chlorku chloroacetyl. Jednocześnie wkrapla się w celu związania powstającego chlorowodoru wodny roztwór węgla potasu.

Reakcja przebiega początkowo w temperaturze otoczenia, pod koniec w temperaturze łaźni wodnej. Mieszaninę reakcyjną po ukończeniu reakcji zadaje się nadmiarem wody,

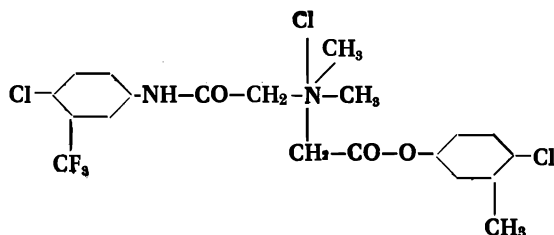
przy czym wytrąca się 3-trójtłuorometylo-4-chloroanilid kwasu chlorooctowego. Do reakcji z aminami używa się najczęściej produktu surowego. Reakcję można także prowadzić w roztworze benzenu, chlorobenzenu itd.

23 części 3-trójtłuorometylo-4-chloroanilidu kwasu chlorooctowego miesza się z 60 częściami 20%-owego wodnego roztworu dwumetyloaminy i po upływie godziny ogrzewa się powoli do temperatury 50°C pod chłodnicą zwrotną. Reakcję uważa się za zakończoną jeżeli próbka niejednorodnej mieszaniny rozpuszcza się klarownie w kwasie solnym. Po ochłodzeniu mieszanina reakcyjna rozdziela się na warstwę wodną i warstwę półstałą. Tę ostatnią oddziela się i przemywa wodą. Została się ona samorzutnie lub po zaszczepieniu.

24 części 3-trójtłuorometylo-4-chloroanilidu kwasu dwumetyloaminooctowego i równoważną ilość estru fenyloвого kwasu chlorooctowego rozpuszcza się w 200 częściach estru octowego i ogrzewa, mieszając, w ciągu 24 godzin w łaźni wodnej. Wytrąca się biały osad, który odsysa się po oziębieniu mieszaniny reakcyjnej, przemywa estrem octowym i suszy pod próżnią. Odpowiada on następującemu wzorowi



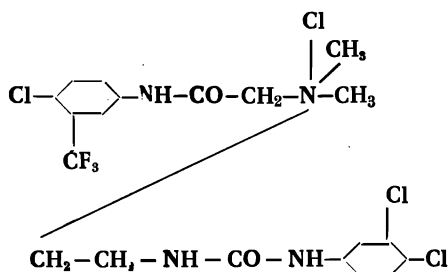
b) Jeżeli zamiast estru fenyloвого kwasu chlorooctowego zastosuje się ester 3-metylo-4-chlorofenyloвого kwasu chlorooctowego powstaje następujący związek



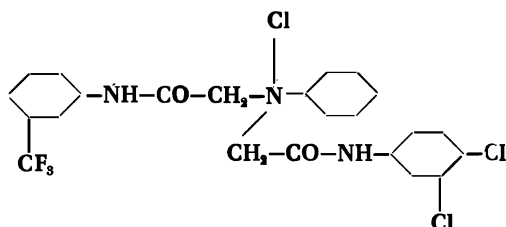
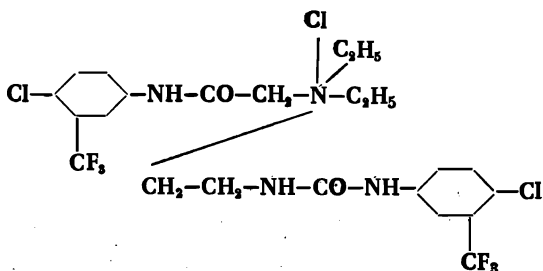
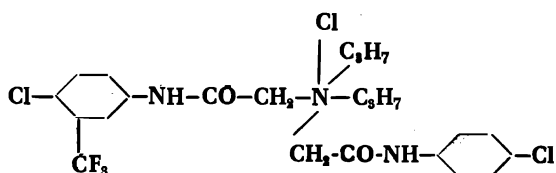
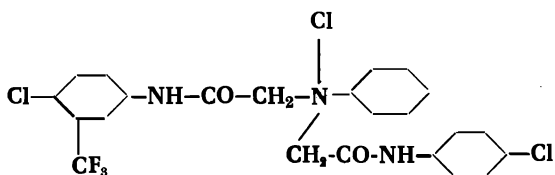
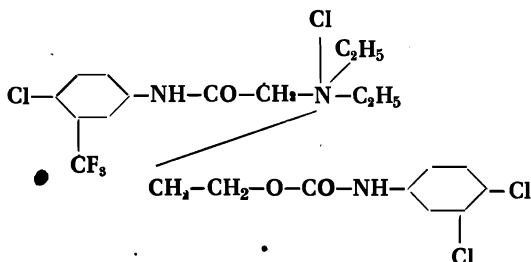
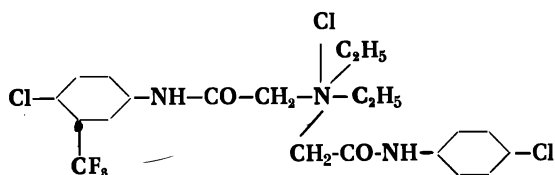
Przykład XIX. Czwartorzędową sól amoniową otrzymaną według przykładu XVIII a) rozpuszcza się lub zawiesz w wodzie, zadaje nadmiarem, 3, 4-dwumetyloaniliny i gotuje w ciągu paru godzin. Reakcję korzystniej jest prowadzić pod ciśnieniem, przy czym nie trzeba stosować rozpuszczalników. Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną traktuje się parą wodną w celu usunięcia nadmiaru ksylidyny i fenolu. Po-

wstaje produkt reakcji odpowiadający właściwościom i budowie produktu otrzymanego według przykładu III. Zamiast 3,4-dwumetyloaniliny można stosować również inne pierwszo- lub drugorzędowe aminy, np. m-chloroanilinę, albo 3,4-dwuchloroanilinę itd.

Przykład XX. 19 g 3-trójtfluorometylo-4-chloroanilidu kwasu chlorooctowego rozpuszcza się w estrze octowym i zadaje równoważną ilość N-3,4-dwuchlorofenilo-N'-dwumetyloaminoetylomocznikiem. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w ciągu 24 godzin w temperaturze łaźni wodnej, wydzielony produkt odsącza się, przemywa estrem octowym, następnie eterem i suszy pod próżnią. Produkt kondensacji posiada następujący wzór



Oprócz produktów omówionych w powyższych przykładach można wymienić następujące produkty kondensacji, które można otrzymywać sposobem według wynalazku



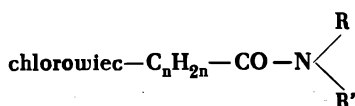
Sposób według wynalazku nie ogranicza się do powyższych przykładów i można go stosować w dowolnych innych przykładach.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się najczęściej haloidki czwartorzędowych związków. Inne sole można otrzymywać znanymi metodami, np. przez podwójną wymianę z innymi solami.

Przykład XXI. Towary wełniane traktuje się w kąpieli wodnej o temperaturze 40–60°C, 0,5%-owym (obliczony w stosunku do wełny) roztworem czwartorzędowego związku amoniowego posiadającego grupę trójtfluorometylową otrzymanego według przykładu III. Traktowanie rozpoczyna się w ciepłej kąpieli, a następnie temperaturę kąpieli podwyższa się do 40–60°C i proces prowadzi się w ciągu godziny. Następnie towar płucze się. Tak traktowany towar jest odporny na żerowanie moli, oraz owadów niszczących futra i dywany.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania czwartorzędowych związków amoniowych posiadających grupy trójtfluorometylowe, znamienny tym, że zdolny do reakcji amid chlorowcokwasu tłuszczowego o wymiennym atomie chlorowca i odpowiadający ogólnemu wzorowi



w którym R oznacza niepodstawiony lub dowolnie podstawiony alkil, aralkil, aryl lub resztę heterocykliczną, R'-wodór, alkil, aralkil lub aryl poddaje się reakcji z amoniakiem albo też z aminą pierwszo- drugo- lub trzeciorzędową alifatyczną, alifatyczno-aralifatyczną, alifatyczno-hydroaromatyczną, alifatyczno-aromatyczną, aralifatyczną, hydroaromatyczną, aromatyczną lub cykliczną, po czym wytworzone pierwszo- drugo- lub trzeciorzędowe amidy aminokwasów tłuszczowych alkiluje się lub aralkiluje do czwartorzędowych amidów ami-

nokwasów tłuszczowych, przy czym co najmniej jeden składnik posiada grupę trójfluorometylową.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że zamiast amidu chlorowcokwasu tłuszczowego stosuje się zdolny do reakcji ester chlorowcokwasu tłuszczowego, przy czym wytworzony czwartorzędowy ester kwasu aminotłuszczowego amiduje się pierwszo lub drugorzędową aminą do czwartorzędowego zawierającego grupę trójfluorometylową amidu aminokwasu tłuszczowego.

Variapat A. G.

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

