

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

97937

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 17.05.76 (P. 189666)

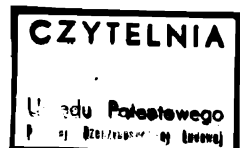
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 12.04.77

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1978

MKP C07c 149/32
C07c 91/10

Int. Cl.² C07C 149/32
C07C 91/10



Twórcy wynalazku: Janina Kaszubska, Henryk Wójcikiewicz, Stanisław Bal,
Zbigniew Roślaniec

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Szczecińska, Szczecin (Polska)

Sposób wytwarzania N,N-dwu[2-(arylotio)etylo]aminodwuhydroksyalkanów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania N,N-dwu[2-(arylotio)etylo]aminodwuhydroksyalkanów o wzorze 1 i 2. Związki oznaczone wzorem 1 i 2 zawierają ugrupowanie stabilizujące typu tioeterów, n oznacza liczby całkowite od 1 do 10, R₁, R₂, R₃ oznaczają grupy alkilowe o 1–10 atomach węgla, R oznacza grupę –CONH₂ lub –OH, –Cl, –NH₂, –NHCOR₄, –NH(R₄), –N(R₄)₂ –OR₄, przy czym R₄ oznacza podstawnik alkilowy.

Związki o wzorze 1 i 2 zawierają dwie grupy hydroksylowe reaktywne w procesie poliaddycji i mogą być stosowane jako stabilizatory wbudowane w łańcuch polimerów typu poliestrów, polieterów, poliuretanów i łącznie z absorbentami ultrafioletu typu hydroksybenzofenonu stanowią skuteczne zabezpieczenie poliuretanów przed działaniem światła i tlenu atmosferycznego.

Dotychczas nieznane są metody otrzymywania związków o wzorze 1, lub 2. Stanowią one nową grupę związków organicznych siarki typu arylotioalkilodwuaminodwuhydroksyalkanów nieopisanych dotychczas w stanie techniki.

Sposób wytwarzania N,N-dwu[2-(arylotio)etylo]aminodwuhydroksyalkanów o wzorze 1 i 2 według wynalazku polega na tym, że 2,2'-dwu(arylotio)dwuetyloaminy przedstawione wzorem 3, lub 4, w którym R, R₁, R₂, R₃ posiada uprzednio podane znaczenie ogrzewa się w temperaturze 50–150°C z nadmiarem chloroalkilowego epoksytlenu o wzorze 5, w którym n oznacza liczby całkowite od 1 do 10. Po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem nadmiaru niezmienionego epoksytlenu uzyskany produkt o wzorze 6 lub 7 hydrolizuje się w temperaturze 80–150°C mieszaniną 1–10 moli wodnego roztworu 5–20% wodorotlenku metalu alkalicznego i 1–10 moli 5–10% roztworu wodnego węglanu sodowego lub potasowego. Po hydrolizie ostateczny produkt o wzorze 1 lub 2 wyodrębnia się znanymi metodami.

Zaletą sposobu według wynalazku jest prosta technologicznie metoda wytwarzania z wysokimi wydajnościami związków o wzorze 1 i 2. Ponadto związki oznaczone wzorem 6 i 7, w którym n = 1, (R, R₁, R₂, R₃ posiadają uprzednio podane znaczenie), mogą stanowić półprodukty do syntezy epoksytlenu i stabilizatorów wielkocząsteczkowych typu podstawionych polieterów. Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w poniższych przykładach wykonania.

Przykład I. Mieszaninę 317 g (1 mol) 2,2'-dwi(4-metylofenylo)dietyloaminy i 185 g (2 mole) epichlorohydryny propylenowej ogrzewano w temperaturze 70–100°C w czasie 1 godziny. Następnie oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem nadmiar epichlorohydryny. Otrzymano 390 g (95% wyd.) 3-chloro-2-hydroksy-N,N-dwi[2-(4-metylofenylo)etylo]aminopropanu.

Analiza: dla wzoru $C_{21}H_{28}ClNO_2S_2$,

obliczono: 8,6% Cl; 15,6% S,

otrzymano: 8,4% Cl; 15,3% S.

390 g (0,95 mola) 3-chloro-2-hydroksy-N,N-dwi[2-(4-metylofenylo)etylo]aminopropanu hydrolizowano mieszaniną 5 moli 20% wodnego roztworu wodorotlenku potasowego i 5 moli 5% wodnego roztworu węglanu potasowego. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w 100°C mieszając zawartość reaktora przez 1 godzinę. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej warstwę organiczną ekstrahowano eterem etylowym a następnie suszono siarczanem sodowym. Po odpędzeniu rozpuszczalnika produkt sączone przez kolumnę wypełnioną węglem aktywnym. Otrzymano 310 g co stanowi 80% wydajności 2,3-dwuhydroksy-N,N-dwi[2-(4-metylofenylo)etylo]aminopropanu.

Analiza dla wzoru $C_{21}H_{22}NO_2S_2$

obliczono: 64,5% C; 7,5% H; 16,4% S

otrzymano: 64,3% C; 7,4% H; 16,2% S.

Przykład II. Mieszaninę 1 mola 2,2'-dwi(3,5-dwi-t-butylo-4-hydroksyfenylo)dietyloaminy i 2 moli epichlorohydryny propylenowej ogrzewano w temperaturze 70–80°C w czasie 1 godziny, w atmosferze azotu, a następnie oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem nadmiar epichlorohydryny. Otrzymany produkt hydrolizowano w atmosferze azotu w temperaturze 80°C postępując dalej jak w przykładzie I. Wydajność 2,3-dwi hydroksy-N,N-dwi[2-(3,5-dwi-t-butylo-4-hydroksy-fenylo)etylo]aminopropanu wynosiła 70%.

Przykład III. Mieszaninę 1 mola 2,2'-dwi(p-chlorofenylo)dietyloaminy i 1,5 mola 1,2-epoksy-5-chloropentanu ogrzewano w temperaturze 100–110°C w czasie 1 godziny, w atmosferze azotu. Po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem nadmiaru epoksytlenu chloroalkilowego uzyskany produkt hydrolizowano w temperaturze 80°C postępując jak w przykładzie I. Wydajność 5-[N,N-dwi[2-(p-chlorofenylo)etylo]amino]-pentanodiolu-1,4 wynosiła 85%.

Analiza dla wzoru $C_{21}H_{27}Cl_2NO_2S_2$

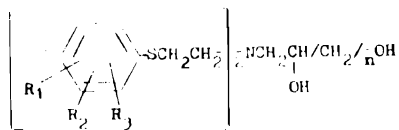
obliczono: 15,4% Cl; 13,9% S

otrzymano: 15,2% Cl; 13,9% S.

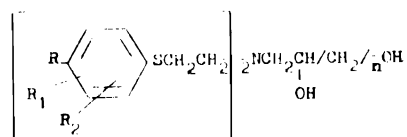
Przykład IV. Mieszaninę 1 mola 2,2'-dwi(p-chlorofenylo)dietyloaminy i 1,5 mola 1,2-epoksy-4-chlorobutanu ogrzewano w temperaturze 90–100°C w czasie 1,5 godziny. Po oddestylowaniu nadmiaru epoksytlenu chloroalkilowego otrzymany produkt hydrolizowano w temperaturze 80–90°C postępując jak w przykładzie I. 4-[N,N-dwi[2-(p-chlorofenylo)etylo]amino]butanodiolu-1,3 otrzymano z wydajnością 80%.

Zastrzeżenie patentowe

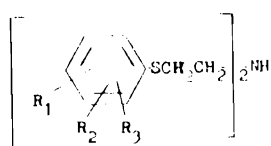
Sposób wytwarzania N,N-dwi[2-(arylo)etylo]aminodwuhydroksyalkanów oznaczonym wzorem 1 i 2, z n a m i e n n y t y m, że 2,2'-dwi(arylo)dietyloaminy o wzorach 3 i 4, w których R_1 , R_2 , R_3 oznaczają grupy alkilowe o 1–10 atomach węgla R oznacza grupę $-CONH_2$, lub $-OH$, $-Cl$, $-NH_2$, $-NHCOR_4$, $-NH(R_4)$, $-N(R_4)_2$, $-OR_4$, przy czym R_4 oznacza podstawnik alkilowy ogrzewa się w temperaturze 50–150°C z co najmniej równomolową ilością, korzystnie z nadmiarem epoksytlenu chloroalkilowego o wzorze 5, w którym n oznacza liczby całkowite od 1 do 10, po czym oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem z mieszaniny reakcyjnej nadmiar epoksytlenu, a otrzymany produkt oznaczony wzorem 6 lub 7 hydrolizuje się w temperaturze 80–150°C mieszaniną 1–10 moli wodnego roztworu 5–20% wodorotlenku metalu alkalicznego i 1–10 moli 5–10% roztworu wodnego węglanu sodowego lub potasowego.



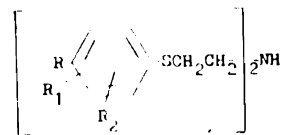
Wzór 1



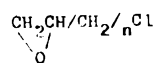
Wzór 2



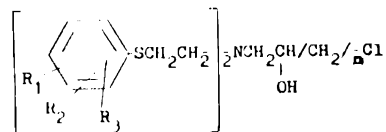
Wzór 3



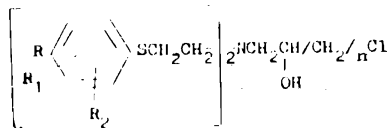
Wzór 4



Wzór 5



Wzór 6



Wzór 7