

Warszawa, 14 grudnia 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

607c 121/42

Nr 25567.

Kl. 12 o, 17/01.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

**Sposób wytwarzania nitryli kwasów wieloaminokarbonowych
oraz odpowiednich kwasów lub ich pochodnych.**

Zgłoszono 2 października 1936 r.

Udzielono 24 września 1937 r.

Stwierdzono, że można wytwarzać cenne nitryle kwasów wieloaminokarbonowych w ten sposób, że na wieloaminy pierwszorzędowe lub drugorzędowe działa się kwasem cyjanowodorowym i aldehydami lub ketonami i ewentualnie wytworzone nitryle zmydla się w celu otrzymania kwasów karbonowych lub ich pochodnych. Przemianie z kwasem cyjanowodorowym i aldehydem lub ketonem można poddawać dowolnie bądź tylko jedną, bądź też większą liczbę grup aminowych. Można też poddawać ponownej przemianie z kwasem cyjanowodorowym i aldehydem lub ketonem nitryl otrzymany w powyższy sposób, zawierający przy azocie jeszcze co najmniej jeden atom

wodoru. Jako wieloaminy można stosować np. etylenodwuaminę lub propylenodwuaminę, dwuetylenotrójaminę i podobne związki, jak również ich produkty podstawienia, np. takie produkty, które zawierają grupy oksy, merkapto- lub eterowe, jak np. eter dwuaminodwuetylowy. Można również stosować wieloaminy, zawierające resztę o większej cząsteczce, np. stearylótrojetylenocztteroaminę albo oleylopięcioetyleno - sześćoaminę. Jako aldehydy lub ketony nadają się do tego celu np. formaldehyd, acetaldehyd, aldehyd propionowy, aceton i podobne związki, jak również aldehyd oleylowy i związki podobne.

Przeprowadzenie reakcji według sposo-

bu niniejszego można również podzielić na kilka faz, przy czym na jedną cząsteczkę aminy działa się jednocześnie lub kolejno dwoma lub kilkoma różnymi aldehydami albo ketonami w fazie ciekłej, najkorzystniej wodnej, lub w fazie par. W ten sposób można wytwarzać liczne rozmaite związki. Najkorzystniej prowadzi się przemianę w roztworze wodnym, przy czym trudno rozpuszczalne materiały wyjściowe stosuje się w postaci zawiesiny albo emulsji. Można jednakże proces ten przeprowadzić w obecności takich organicznych rozpuszczalników lub środków rozcieńczających, które nie reagują z materiałami wyjściowymi, np. w obecności alkoholi, eterów i tym podobnych produktów.

Katalizatorami odpowiednimi do tego celu są substancje reagujące zasadowo, jak cyjanki, a najkorzystniej — cyjanki wapniowców. Związków tych można dodawać do mieszaniny reakcyjnej w stanie stałym lub w roztworze lub też wytwarzać je w samym roztworze przez działanie kwasem cyjanowodorowym na odpowiednie wodorotlenki lub tlenki.

Nitryle, które łatwo ulegają rozkładowi, można przez działanie kwasami lub zasadami potasowców lub wapniowców przeprowadzać w łatwo rozpuszczalne kwasy amino - karbonowe, ich sole lub pochodne, np. w estry przy zmydłaniu kwasami w obecności alkoholi. Można je również redukować do odpowiednich amin lub też poddawać innym przemianom. W ten sposób otrzymuje się cenne produkty, które można stosować bezpośrednio lub też po dalszej przeróbce jako produkty farmaceutyczne, barwniki, masy sztuczne, środki pomocnicze stosowane w przemyśle włókienniczym lub do podobnych celów.

Przykład I. Do roztworu 900 części wagowych etylenodwuaminy w około 1500 części wagowych wody dodaje się chłodząc 800 części wagowych kwasu cyjanowodorowego i roztwór 18,4 części wagowych cy-

janku wapnia w około 200 częściach wagowych wody. Następnie do tej mieszaniny wlewa się w temperaturze 20 — 25°C 3000 części wagowych 30%-owego roztworu formaldehydu. Już po upływie krótkiego czasu w roztworze nie można stwierdzić obecności kwasu cyjanowodorowego. W celu zmydlenia utworzonego dwunitrylu kwasu etylenodwuamino - dwuocowego mieszając wlewa się roztwór tego związku, ogrzany do 80°C, do roztworu 1200 części wagowych wodorotlenku sodu w 2800 częściach wagowych wody. Powstałą mieszaninę ogrzewa się następnie do wrzenia w ciągu 2 godzin pod chłodnicą zwrotną, po czym oddestylowuje się utworzony amoniak; w ten sposób otrzymuje się roztwór soli sodowej kwasu etylenodwuamino - dwuocowego, powstałej z wydajnością prawie teoretyczną. Przy zmydłaniu omawianego dwunitrylu za pomocą wodorotlenku potasu otrzymuje się odpowiednią sól potasową. Zmydlenie otrzymanego nitrylu do odpowiedniego kwasu może być również przeprowadzane za pomocą innych zasad niż wodorotlenek potasu, np. za pomocą wodorotlenku baru albo też za pomocą kwasu solnego lub siarkowego; jeśli zmydlenie przeprowadza się za pomocą kwasu np. solnego w obecności alkoholi, to otrzymuje się estry wymienionego kwasu i zastosowanego alkoholu.

Stosując tę samą ilość etylenodwuaminy i tylko połowę powyżej podanej ilości kwasu cyjanowodorowego oraz formaldehydu otrzymuje się w tych samych warunkach nitryl kwasu etyleno - dwuamino - jednoocowego.

Przykład II. Do roztworu 900 części wagowych etylenodwuaminy w około 1500 częściach wagowych wody wlewa się chłodząc 800 części wagowych kwasu cyjanowodorowego oraz roztwór 18,4 części wagowych cyjanku wapnia w około 200 częściach wagowych wody, a następnie 1320 części wagowych acetaldehydu w tempera-

turze 15 — 20°C. Po 12-godzinnym staniu roztworu nie można w nim już stwierdzić obecności kwasu cyjanowodorowego. Wytworzony nityl kwasu etylenodwuamino - dwupropionowego można otrzymywać w stanie czystym, bądź zmydlać go zasadami albo kwasami tak, jak to opisano w przykładzie I. Stosując na tę samą ilość etylenodwuaminy tylko połowę ilości kwasu cyjanowodorowego i acetaldehydu otrzymuje się odpowiednie produkty z jedną tylko resztą kwasu propionowego.

W podobny sposób otrzymuje się nityle względnie odpowiednie kwasy karbońowe stosując wyższe aldehydy nasycone, jak np. aldehyd propionowy, masłowy i podobne, jak również aldehydy nienasycone, jak np. akroleinę lub aldehyd krotonowy, oksyaldehydy i inne produkty podstawienia aldehydów.

Przykład III. Do roztworu 206 części wagowych dwuetylenotrójaminy w 500 częściach wagowych wody wprowadza się 158 części wagowych kwasu cyjanowodorowego i roztwór 6,9 części wagowych cyjanku wapnia w 70 częściach wagowych wody oraz w temperaturze około 15°C wlewa się 600 części wagowych 30%-owego roztworu formaldehydu. Już po upływie krótkiego czasu nie można wykryć obecności kwasu cyjanowodorowego. W celu zmydlenia roztwór ten wlewa się po ogrzaniu do 80°C do 800 części wagowych 30%-owego wodorotlenku sodu, powstałą mieszaninę gotuje się w ciągu 2 godzin pod chłodnicą zwrotną i oddestylowuje amoniak. W ten sposób otrzymuje się stężony roztwór soli sodowej kwasu dwuetylenotrójamino - trójoctowego.

W przypadku użycia tylko $\frac{1}{3}$ podanych ilości kwasu cyjanowodorowego i formaldehydu otrzymuje się w podobny sposób sól sodową kwasu dwuetylenotrójamino - jednooctowego, a przy użyciu $\frac{2}{3}$ podanej ilości kwasu cyjanowodorowego i formaldehydu otrzymuje się sól sodową kwasu dwuetylenotrójamino - dwuocowego. Zmydla-

nie można również przeprowadzić za pomocą zasad innych niż ług sodowy lub też za pomocą kwasów. Stosując ketony lub aldehydy inne niż formaldehyd otrzymuje się w podobny sposób odpowiednie kwasy.

Zamiast dwuetylenotrójaminy można również stosować trójetylenoczteroaminę, przy czym i w tym przypadku otrzymuje się odpowiednie związki, zawierające 1 do 4 reszt kwasu octowego względnie propionowego.

Przykład IV. Nityl kwasu etyleno - dwuamino - dwuocowego, otrzymany według przykładu I, traktuje się jeszcze raz, nie wyodrębniając go, 800 częściami wagowymi kwasu cyjanowodorowego i 3000 częściami wagowych 30%-owego roztworu formaldehydu, a następnie zmydla tak, jak to opisano w przykładzie I, za pomocą roztworu 2400 części wagowych wodorotlenku sodu w 5600 częściach wagowych wody. W ten sposób otrzymuje się roztwór soli sodowej kwasu etyleno - bis - imino - dwuocowego.

W opisany sposób można do etylenodwuaminy wprowadzić 4 rozmaite reszty kwasowe. Przy użyciu dwuetylenotrójaminy lub trójetylenoczteroaminy można otrzymywać odpowiednie produkty, zawierające do pięciu względnie sześciu rozmaitych reszt kwasowych.

Przykład V. Roztwór 900 części wagowych etylenodwuaminy w około 1500 częściach wagowych wody traktuje się w sposób opisany w przykładzie I 400 częściami wagowymi kwasu cyjanowodorowego i roztworem 9,2 części wagowych cyjanku wapnia w około 100 częściach wagowych wody oraz 1500 częściami wagowymi 30%-owego roztworu formaldehydu. Po zakończonej reakcji dolewa się jeszcze raz do roztworu reakcyjnego w temperaturze około 20°C 400 części wagowych kwasu cyjanowodorowego i roztwór 9,2 części wagowych cyjanku wapnia w 100 częściach wagowych wody oraz 660 części wagowych acetaldehydu,

a następnie mieszaninę reakcyjną traktuje się dalej w sposób podany w przykładzie I. W ten sposób otrzymuje się roztwór soli sodowej kwasu etylenodwuamino - *N* - octowo - *N* - propionowego.

Ten sam produkt otrzymuje się działając najpierw acetaldehydem, a dopiero potem formaldehydem.

Zamiast formaldehydu można stosować w niniejszym przypadku również i inne aldehydy lub też ketony.

Przykład VI. Roztwór 900 części wagowych etylenodwuaminy w około 700 częściach wagowych wody traktuje się 400 częściami wagowymi kwasu cyjanowodorowego i roztworem 9,2 części wagowych cyjanu wapnia w około 100 częściach wagowych wody, jak również 870 częściami wagowymi acetonu w temperaturze 15 — 20°C. Po 48-godzinnym staniu materiały wyjściowe ulegają przemianom w 99% swej ilości. Przez wprowadzenie tego roztworu do roztworu 600 części wagowych wodorotlenku sodu w 1400 częściach wagowych wody w temperaturze 75 — 80°C i gotowanie aż do całkowitego wydzielenia się amoniaku otrzymuje się roztwór soli sodowej kwasu etylenodwuamino - izomasłowego.

Jeżeli zamiast wodorotlenku sodowego, jak to wyżej podano, zastosuje się do zmydlenia nitrylu wodorotlenek baru, to otrzymuje się zamiast soli sodowej sól barową kwasu etylenodwuamino - izomasłowego, z którego drogą wymiany z kwasem siarkowym i po odsączeniu utworzonego przy tym siarczanu baru otrzymuje się wolny kwas

etylenodwuamino - izomasłowy, który jest bardzo łatwo rozpuszczalny w wodzie i alkoholach; otrzymuje się go w postaci krystalicznych igiełek przez przekrystalizowanie z eteru lub przez sublimację w próżni; temperatura topnienia = 130°C po uprzednim spieczeniu się.

Stosując zamiast etylenodwuaminy równoważną ilość dwuetylenotrójaminy otrzymuje się w taki sam sposób sól sodową kwasu dwuetylenotrójamino - izomasłowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania nitryli kwasów wieloaminokarbonowych oraz odpowiednich kwasów lub ich pochodnych, znamieny tym, że na wieloaminy pierwszorzędowe lub drugorzędowe działa się kwasem cyjanowodorowym i aldehydami lub ketonami, najlepiej w roztworze i w obecności katalizatorów, i otrzymane w ten sposób nitryle ewentualnie zmydla się.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że otrzymane nitryle, zawierające przy azocie jeszcze co najmniej jeden atom wodoru, poddaje się ponownie przemianie za pomocą kwasu cyjanowodorowego i aldehydów lub ketonów.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

