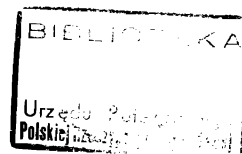


28 grudnia 1928 r.

URZĄD PATENTOWY



C07c 129/08

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 9367.

Kl. 12 o 17.

Schering-Kahlbaum A. G.
(Berlin, Niemcy).**Sposób otrzymywania wysokoalkylowanych pochodnych guanidyny.**

Zgłoszono 19 października 1927 r.

Udzielono 18 września 1928 r.

Pierwszeństwo: 28 października 1926 r. (Niemcy).

Jak wiadomo, cyjanamid przyłącza się do alkyloamin i alkylodwuamin, tworząc pochodne guanidyny; znane jednak dotychczas metody (Erlenmeyer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, tom 14, str. 1868; A. Kiesel, *Chemisches Centralblatt* 1916, 1018; Kossel *Zeitschrift für physiologische Chemie*, tom 68, str. 170) nie nadają się do zastosowania w przemyśle, gdyż wymagają znacznego nadmiaru cyjanamidu i przebiegają tak opornie, iż jest wykluczone, aby w określonym okresie czasu można było osiągnąć, szczególnie dla guanidyn wysokoalkylowanych, jakąkolwiek bądź zadowalającą wydajność.

Obecnie wykryto, że przy alkyloaminach wyższych można cel osiągnąć znacznie szybciej i uniknąć znacznego nadmia-

ru cyjanamidu, skoro na roztwór soli aminowej działać cyjanamidem lub jego pochodniami. W temperaturze podwyższonej i przy użyciu mniejszego nadmiaru cyjanamidu reakcja przebiega do końca już w ciągu kilku godzin.

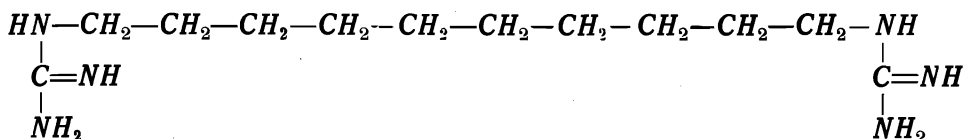
Można również aminą działać na jednowartościową sól alkaliczną cyjanamidu, przyczem niekoniecznie jako produkt wyjściowy należy stosować gotową sól cyjanamidu, wystarczy bowiem ten ostatni rozpuścić w obliczonej ilości alkali.

Przykład I. 13 g izoamylamino-siarczanu ogrzewa się na kąpieli wodnej z alkoholowym roztworem 5 g cyjanamidu w ciągu 5 — 6 godzin. Przy ochładzaniu krystalizuje siarczan izoamylguanidyny w postaci prostopadłościanów, które topią się, pie-

niąc się w temperaturze 266°C. Związek ten rozpuszcza się bardzo łatwo w wodzie, w alkoholu zaś jest trudnorozpuszczalny i przy gotowaniu z nadmiarem ługu barytowego rozkłada się, tworząc zpowrotem izoamyloaminę.

Przykład II. 13 części chlorowodoru heksyloaminy przekształca się w stężonym wodnym roztworze w temperaturze 50°C w ciągu 12 godzin zapomocą 5 g cyjanamidu w chlorowodorek heksyloguanidyny.

Własności tego ostatniego są podobne do własności pochodnej amylowej, z tą tylko różnicą, iż chlorowodorek rozpuszcza się łatwiej niż siarczan i wskutek tego nie można go skryzalizować. Siarczan topi się w temperaturze 255°C. Pikrynian jest trudnorozpuszczalny w wodzie; po dodaniu pikrynianu sodowego wypada on początkowo jako olej, który powoli zamienia się na stałą masę sproszkowaną.



Jego siarczan jest w wodzie trudno rozpuszczalny, jego dwuchlorowodorek zaś rozpuszcza się w ilości około 4%.

Przykład VII. 13 części chlorowodoru heksyloaminy ogrzewa się z 6 g metylocyjanamidu w 15 cm³ alkoholu w temperaturze 80°—100°C i otrzymuje się roztwór chlorowodoru N-metylo-N-heksyloguanidyny, z którego to roztworu można go osadzić w postaci trudnorozpuszczalnego pikrynianu.

Przykład VIII. Z cząsteczkowych ilości siarczanu fenyloetyloaminy i cyjanamidu otrzymuje się odnośny siarczan fenyloetyloguanidyny.

Przykład IX. 1 cząsteczkę gramową siarczanu izoamylowego z 1, 1—1, 5 cząsteczki gramowej roztworu cyjanamidu

Przykład III. 30 g heptyloaminy, rozpuszczone w obliczonej ilości kwasu winnego, skoro je obrobić w sposób podobny 5,5 g cyjanamidu, dają heptyloguanidynę.

Pikrynian jest trudnorozpuszczalny. Kwas fosforowolframowy i fosfomolibdenowy osadzają go w postaci rozpuszczalnego bezpostaciowego proszku.

Przykład IV. 17 g dwuchlorowodoru pentametylenodwuaminy ogrzewa się w ciągu 12 godzin w temperaturze 100°C w 12 cm³ alkoholu z 10,5 g cyjanamidu. Chlorowodorek pentametylenoguanidyny tworzy kryształy higroskopijne. Siarczan krystalizuje i rozkłada się powyżej 320°C.

Przykład V. 20 g siarczanu heksametylenodwuaminy dają po ogrzaniu ich w roztworze wodnym do 110°C z 10 g cyjanamidu siarczan dwuguanyloheksametylenowy.

Przykład VI. 13,5 g siarczanu dekametylenodwuaminy i 5 g cyjanamidu dają dwuguanidodekametylen.

pozostawia się w spokoju w ciągu 2 dni w normalnym ługu sodowym, poczem zobojętnia kwasem siarkowym i po odparowaniu i ponownem rozpuszczeniu pozostałości otrzymuje się siarczan izoamyloguanidyny, który topi się w temperaturze 266°C.

Przykład X. W taki sam sposób otrzymuje się siarczan heksyloguanidyny, o punkcie topliwości 255°C.

Przykład XI. Siarczan normalnej amyloguanidyny otrzymuje się w taki sam sposób, jako krystaliczny proszek, topiący się w temperaturze 130°C.

Przykład XII. Normalna propylopochozna topi się w temperaturze 239°C. Wychodząc z chlorowodoru normalnej propyloaminy, otrzymuje się chlorowodorek

guanidyny, który jednak zachowuje postać syropu.

Powyżej pod wyrażeniem cyjanamid rozumiano również pochodne tegoż, jako to alkyłowany cyjanamid i jednowartościowe sole alkaliczne.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania wysokoalkyloowanych pochodnych guanidyny, znamieny tem, że solą wyżej alkyłowanej aminy w ilości równej w przybliżeniu jednej czą-

steczce gramowej działa się na cyjanamid.

2. Sposób otrzymywania wysokoalkyloowanych pochodnych guanidyny, według zastrz. 1, znamieny tem, że solą wyżej alkyłowanej aminy działa się na nieznaczny nadmiar cyjanamidu w temperaturze wyższej.

Schering - Kahlbaum A. G.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.