



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY
PATENTU TYMCZASOWEGO

114 133

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

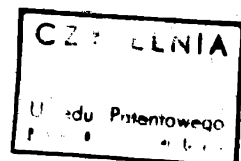
Int. Cl.² C07C 85/24

Zgłoszono: 05.05.77 (P. 197942)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.79

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1982



Twórcy wynalazku: Piotr Bielowski, Ewa Łękawska

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Śląska, Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania związków amfoterycznych
z halogenków chlorowco-amoniowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania z halogenków chlorowco-amoniowych związków amfoterycznych o ogólnym wzorze 1 lub 2, w którym R_1 , R_2 , R_3 oznaczają rodniki alkilowe o łańcuchach prostych, rozgałęzionych, nasyconych lub nienasyconych, przy czym R_1 , R_2 , R_3 mogą być identyczne lub różne, $m = 0, 1, 2, 3, \dots$, $n = 0, 1, 2, 3, \dots$, z^- - aniony kwasów takie jak $-\text{PO}_4\text{H}^-$, $-\text{B}_4\text{O}_7^-$, $-\text{S}_2\text{O}_3^-$, $-\text{OOC}-\text{COO}^-$, oraz $-\text{OOC}-\text{R}-\text{COO}^-$, $-\text{OS}-\text{R}-\text{SO}_3^-$, $-\text{OS}-\text{R}-\text{COO}^-$, w których R oznacza rodniki z podstawnikami lub bez podstawników, alifatyczne, aromatyczne lub cykloalifatyczne stanowiące szkielet polikwasów organicznych.

Znane są metody otrzymywania związków amfoterycznych działaniem chlorowco-kwasów karboksylowych lub sulfonowych na aminy (Anastasin, Jelescu, Srodki powierzchniowo czynne, WNT, 1973). Inną metodą otrzymywania związków amfoterycznych jest działanie chlorków alkenowych na aminy, a następnie wprowadzenie grupy sulfonowej przy wykorzystaniu reaktywności nienasyconych wiązań (opis patentowy ZSRR nr 166394).

Jeszcze inne znane metody polegają na działaniu epoksy-związków takich jak tlenek etylenu, propylenu na połączenie kompleksowe amin z bezwodnikiem kwasu siarkowego i siarkowego (Distler H. Widder R. Tenside 5, 241, 1969).

Według znanych sposobów otrzymywania związków amfoterycznych można uzyskać tylko karboksylowe i sulfonowe pochodne.

Związki amfoteryczne znalazły szerokie zastosowanie

2

jako tensydy, dodatki do kąpeli galwanicznych, inhibitory korozji oraz substancje odkażające i szereg innych.

Ta wielostronna możliwość zastosowań związków amfoterycznych uwarunkowana jest budową cząsteczki związku. W zależności od rodzaju i długości łańcucha podstawników przy azocie można uzyskać związki o charakterze tensydów, inhibitorów korozji względnie dyspersantów.

Sposobem według wynalazku można otrzymać oprócz karboksylowych i sulfonowych pochodnych nowe pochodne związków amfoterycznych, zwłaszcza takie jak, fosforanowe, boranowe, szczawianowe, cytrynianowe, winianowe, a więc o różnej części anionowej, która ma wpływ na zdolność rozpuszczania w wodzie, rozpuszczalnikach organicznych oraz ma własności bakterio-bójcze tych związków.

Sposób według wynalazku umożliwia również dowolny dobór podstawników przy azocie, co pozwala na otrzymanie substancji o pożądanym własnościach użytkowych.

Stwierdzono, że atomy chlorowca w związku amoniowym związane homeopolarnie z łańcuchem alkilowym oraz jonowym np. w halogenkach chlorowco-amoniowych ulegają reakcji z solami wielozasadowych kwasów, w wyniku której powstają sole wewnętrzne. Ponieważ reakcja ta obejmuje również wielozasadowe kwasy organiczne, zaistniała możliwość syntezy wielu nieopisanych dotąd związków amfoterycznych o szerokim różnicowaniu własności.

Związek otrzymany sposobem według wynalazku

przedstawić można za pomocą ogólnego wzoru 1 lub wzoru 2, w których R_1, R_2, R_3 oznaczają rodniki alkilowe o łańcuchach prostych, rozgałęzionych, nasyconych lub nienasyconych, przy czym R_1, R_2, R_3 mogą być identyczne lub różne.

$m = 0, 1, 2, 3, \dots$

$n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Z^- — aniony kwasów takie jak: $-\text{PO}_4\text{H}^-$, $-\text{B}_4\text{O}_7^-$, $-\text{S}_2\text{O}_3^-$, $-\text{OOC}-\text{COO}^-$ oraz $-\text{OOC}-\text{R}-\text{COO}^-$, $-\text{O}_3\text{S}-\text{R}-\text{SO}_3^-$, $-\text{O}_3\text{S}-\text{R}-\text{COO}^-$, w których R oznacza rodniki podstawników lub bez podstawników alifatyczne, aromatyczne lub cykloalifatyczne stanowiące szkielet polikwasów organicznych.

Istota wynalazku polega na tym, że na sole amoniowe o ogólnym wzorze 3, w którym R_1, R_2, R_3 oznacza rodniki alkilowe o łańcuchach prostych, rozgałęzionych, nasyconych lub nienasyconych, przy czym

R_1, R_2, R_3 — mogą być identyczne lub różne

$n, m = 0, 1, 2, 3, \dots$

x — chlorowiec

y — oznacza $-\text{H}-\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$, chlorowiec, pierwszy lub drugorzędowe grupy aminowe oddziaływanie się w roztworze wodnym lub mieszaniny wody i rozpuszczalników organicznych takich jak alkohole, ketony, poliole, solami kwaśnymi lub obojętnymi wielozasadowych kwasów nieorganicznych lub organicznych w temperaturze $15-150^\circ\text{C}$, a korzystnie $70-100^\circ\text{C}$.

Reakcja przebiega w ciągu kilku godzin przeważnie w temperaturze wrzenia roztworu. Wydzielenie produktu następuje przez odparowanie roztworu reakcyjnego lub przez oziębienie i krystalizację produktu. Otrzymane sole amoniowe poddaje się oczyszczaniu na drodze ekstrakcji albo krystalizacji z alkoholem. Wydajność produktu $75-90\%$.

Uzyskane sposobem według wynalazku związki amfoteryczne charakteryzują się dobranymi właściwościami jako bakteriocydy oddziaływujące zarówno na gram dodatnie jak i na gram ujemnie drobnoustroje. Szczególnie dobrymi właściwościami bakteriobójczymi charakteryzują się pochodne fosforanowe, boranowe, szczawianowe, cytrynianowe i winianowe. Ponadto pochodne te odznaczają się lepszymi właściwościami powierzchniowo czynnymi.

Przykład I. W 200 ml wody rozpuszczono 0,1 mola chlorku 3-(N,N-dwumetylo-N-oktadecylo)-1-chloro-2-hydroksypropyloamoniowego, otrzymanego w wyniku reakcji opichlorohydryny z N,N-dwumetylooktadecyloaminą, następnie wprowadzono 0,12 mola fosforanu dwusodowego i całość mieszano przez 4 godziny w temperaturze 95°C . Z mieszaniny poreakcyjnej usunięto wodę przez odparowanie.

Surowy produkt 3-(N,N-dwumetylo-N-oktadecyloamoni)-2-hydroksypropylo-1-fosforan, oczyszczono od chlorku sodowego przez ekstrakcję izopropanolem. Oczyszczona pochodna fosforanowa jest ciałem stałym, bezbarwnym, drobnokrystalicznym. Wydajność reakcji wynosi 82% .

Przykład II. W 100 ml wody rozpuszczono 0,05 mola chlorku 3-(N,N-dwumetylo-N-dodecylo)-1-chlo-

ro-2-hydroksypropyloamoniowego i dodano 0,06 mola czteroboranu dwusodowego i mieszano przez 5 godzin w temperaturze 80°C . Z mieszaniny poreakcyjnej usunięto wodę przez odparowanie. Produkt 3-(N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoni)-2-hydroksypropylo-1-chloro-2-hydroksypropyloamoniowego oczyszczono od chlorku sodowego przez ekstrakcję izopropanolem. Otrzymana sól była bezbarwna, konsystencji mazistej. Wydajność reakcji wynosi ok. 78% .

Przykład III. Do roztworu 0,2 mola chlorku 3-(N,N-dwumetylo-N-oktadecylo)-1-chloro-2-hydroksypropyloamoniowego w 100 ml wody wprowadzono 0,25 mola szczawianu sodu i mieszano przez 3 godziny w temperaturze 98°C . Z mieszaniny poreakcyjnej usunięto wodę przez odparowanie. Surowy produkt oczyszczono przez ekstrakcję alkoholem, a otrzymany 3-(N,N-dwumetylo-N-oktadecyloamoni)-2-hydroksypropyloszczawian stanowi bezbarwne ciało krystaliczne. Wydajność reakcji wynosiła ok. 76% .

Przykład IV. Do roztworu 0,1 mola chlorku 3-(N,N-dwumetylo-N-oktadecylo)-1-chloro-2-hydroksypropyloamoniowego w 200 ml H_2O wprowadzono 0,12 mola cytrynianu sodu i mieszanę 4 godziny w temperaturze 95°C . Z mieszaniny poreakcyjnej usuwano wodę przez odparowanie. Surowy produkt oczyszczono przez ekstrakcję alkoholem. Otrzymany 3-(N,N-dwumetylo-N-oktadecyloamoni)-2-hydroksypropylo-1-cytrynian jest ciałem stałym, bezbarwnym, drobnokrystalicznym. Wydajność reakcji wynosiła 83% .

Przykład V. Otrzymany chlorek 3-(N,N-dwumetylo-N-dodecylo)-1-chloro-2-hydroksypropyloamoniowy w ilości 0,1 mola rozpuszczono w 200 ml wody i mieszano z 0,12 mola winianem sodu przez 4 godziny w temperaturze 90°C . Surowy produkt oczyszczono przez ekstrakcję alkoholem. 3-(N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoni)-2-hydroksypropylo-1-winian jest bezbarwnym ciałem konsystencji mazistej. Wydajność reakcji wynosiła 80% .

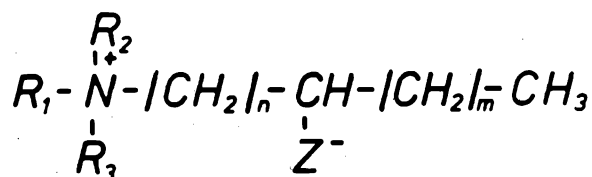
Przykład VI. W 200 ml wody rozpuszczono 0,1 mola chlorku 2-(N,N-dwumetylo-N-dodecylo)-1-chloro-2-hydroksymetyloetyloamoniowego, następnie wprowadzono 0,12 mola fosforanu dwusodowego i całość mieszano przez 4 godziny w temperaturze 95°C z mieszaniny poreakcyjnej usunięto wodę przez odparowanie. Surowy produkt 2-(N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoni)-2-hydroksymetyloetylo-1-fosforan oczyszczono od chlorku sodowego przez ekstrakcję izopropanolem. Tak otrzymany produkt jest ciałem stałym bezbarwnym, drobnokrystalicznym. Wydajność reakcji wynosi 79% .

Zastrzeżenie patentowe

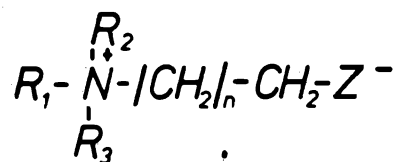
Sposób otrzymywania z halogenków chlorowcoamoniowych związków amfoterycznych o ogólnym wzorze 1 lub 2, w którym R_1, R_2, R_3 oznaczają rodniki alkilowe o łańcuchach prostych, rozgałęzionych, nasyconych lub nienasyconych, przy czym R_1, R_2, R_3 mogą być identyczne lub różne, $m = 0, 1, 2, 3, \dots$, $n = 0, 1, 2, 3, \dots$, Z^- — aniony kwasów takie jak $-\text{PO}_4^-$, $-\text{B}_4\text{O}_7^-$, $-\text{S}_2\text{O}_3^-$, $-\text{OOC}-\text{COO}^-$ oraz $-\text{OOC}-\text{R}-\text{COO}^-$, $-\text{O}_3\text{S}-\text{R}-\text{SO}_3^-$, $-\text{O}_3\text{S}-\text{R}-\text{COO}^-$, w których R oznacza rodniki z

podstawnikami lub bez podstawników, alifatyczne, aromatyczne lub cykloalifatyczne stanowiące szkielet polikwasów organicznych, **znamienny** tym, że na sole amoniowe o ogólnym wzorze 3, w którym R_1 , R_2 , R_3 oznaczają identyczne lub różne rodniki alkilowe o łańcuchach prostych, rozgałęzionych nasyconych lub nienasyconych, $n, m = 0, 1, 2, 3, \dots$, X - chlorowiec, Y oznacza

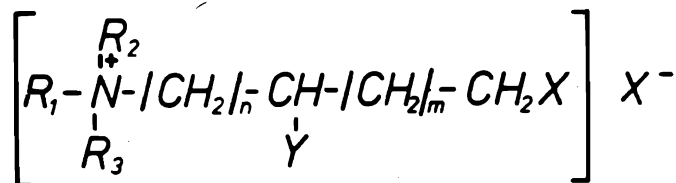
—H, —OH, —CH₂OH, chlorowiec, pierwszo- lub drugorzędowe grupy aminowe, działa się w roztworze wodnym lub w mieszaninie wody i rozpuszczalników organicznych takich jak alkohole, ketony, poliole, solami kwaśnymi względnie objętymi wielozasadowych kwasów nieorganicznych lub organicznych w temperaturze 15–150°C, korzystnie 70–100°C.



WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3