

Warszawa, 6 maja 1935 r.

URZĄD PATENTOWY

Cofł 1/04



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21281.

Kl. 12 q, 1/01.

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

Sposób wytwarzania związków zespolonych oksyalkyloamin drugorzędowych lub trzeciorzędowych.

Zgłoszono 28 marca 1934 r.

Udzielono 26 marca 1935 r.

Pierwszeństwo: 1 kwietnia 1933 r. (Niemcy).

Wykryto, że zapomocą reakcji podwójnej wymiany chlorowcopochodnych potasowców lub wapniowców z aminami drugorzędowymi lub trzeciorzędowymi, podstawionymi grupami alkylowymi, zawierającymi grupę wodoro-tlenową, otrzymuje się związki zespolone, które w przeciwieństwie do ich składników zasadowych, przeważnie produktów oleistych lub niskotopliwych, krystalizują dobrze i nie są higroskopijne, jak niektóre chlorowcopochodne wapniowców.

W celu wytworzenia związków według wynalazku niniejszego najkorzystniej jest

działać zasadą w rozpuszczalniku lub środku rozcieńczającym, np. w alkoholach lub wodzie, na chlorowcopochodne potasowców lub wapniowców.

Można również działać aminami lub ich solami z kwasami chlorowcowodorowymi na wodorotlenki potasowców lub wapniowców, dodając w razie potrzeby kwasu chlorowcowodorowego.

Krystaliczne związki chlorowcopochodnych potasowców lub wapniowców ze związkami organicznymi, zawierającymi azot, jak mocznikami, tiomocznikami, uretanami, fenylodwumetylopyrazolonami, sze-

ściometylenoczteroaminą i innymi związkami azotowymi o złożonej budowie, były już wytwarzane. Związki organiczne, zawierające azot, nie są jednak naogół zdolne do wytwarzania związków krystalicznych z chlorowcopochodnymi potasowców lub wapniowców. I tak np. wiadomo, że pochodne mocznika nadają się do tworzenia związków krystalicznych z chlorowcopochodnymi wapniowców, gdy zawierają niepodstawioną grupę NH_2 . Aminy drugorzędowe lub trzeciorzędowe, podstawione grupami alkylowymi, zawierającymi grupę wodorotlenową, łączące się według wynalazku niniejszego z chlorowcopochodnymi potasowców lub wapniowców na produkty krystaliczne, różnią się znacznie pod względem swej budowy chemicznej i swych właściwości od znanych związków organicznych, wytwarzających z chlorowcopochodnymi potasowców lub wapniowców związki krystaliczne, zawierające azot. Nie można było przewidzieć, aby w większości przypadków oleiste i nisko topliwe oksyalkyloaminy drugorzędowe i trzeciorzędowe wytwarzały z chlorowcopochodnymi potasowców lub wapniowców związki dobrze krystalizujące i niehygroskopijne.

Związki, otrzymywane według sposobu niniejszego, dzięki swym właściwościom zasadowym mogą służyć do rozpuszczania ciał kwaśnych, tworząc z nimi sole i mogą znaleźć zastosowanie w farmacji, jak również jako produkty pośrednie w tych przypadkach, w których stosuje się w praktyce bądź oksyetyloaminę, bądź chlorowcopochodne potasowców lub wapniowców.

Przykład I. 10 części wagowych bromku wapniowego (bezwodnego) rozpuszcza się mniej więcej w 40 częściach wagowych alkoholu etylowego i jeszcze w stanie ciepłym zadaje 15 częściami wagowymi trójetanoloaminy. Przy ochładzaniu i pocieraniu wytworzony związek wykryształizowuje, poczem przemywa go się nieznaczną ilością lodowato-zimnego alkoholu i eteru i

suszy w suszarce. Otrzymany związek: trójetanoloamina-bromek wapniowy zawiera 2 mole zasady i 1 mol bromku wapniowego; w wodzie jest łatwo rozpuszczalny z odczynem alkalicznym.

Łącząc ten związek z trudnorozpuszczalnymi ciałami o kwaśnych właściwościach, np. z kwasami barbiturowymi lub kwasem 2-fenylchinolino-4-karbonowym, otrzymuje się produkty rozpuszczalne w wodzie i dobrze znoszone.

Przykład II. 10 części wagowych jodku sodowego rozpuszcza się w nieznacznej ilości alkoholu i dodaje 10 części wagowych trójetanoloaminy. Przy pocieraniu związek wykryształizowuje, poczem przemywa się go nieznaczną ilością lodowato-zimnego alkoholu i eteru. Otrzymany związek trójetanoloaminojodosodowy składa się z 1 mola trójetanoloaminy i 1 mola jodku sodowego. Zamiast alkoholu etylowego można stosować, jako rozpuszczalnik i inne alkohole, jak np. alkohol metylowy.

Przykład III. 20 części wagowych bromku wapniowego (bezwodnego) rozpuszcza się w 65 częściach wagowych alkoholu, przesącza, poczem dodaje 20 części wagowych dwuetanoloaminy i ochładza wodą lodowatą. Wykryształizowany związek dwuetanoloamina-bromek wapniowy przemywa się nieznaczną ilością alkoholu i suszy. Przy stężaniu ługu macierzystego otrzymuje się dodatkowo pewną ilość soli.

Stosując w powyższym przykładzie zamiast bromku wapniowego bezwodny bromek strontowy, otrzymuje się odpowiedni związek strontowy.

Przy stosowaniu soli, zawierających wodę, np. 90%-wego bromku wapniowego, otrzymany związek, w celu usunięcia resztek wilgoci, suszy się w próżni w temperaturze mniej więcej $120^{\circ}C$.

Przykład IV. 11 części wagowych chlorku wapniowego (bezwodnego) rozpuszcza się w 40 częściach wagowych wody i dodaje 30 części wagowych trójetanoloami-

ny. Wytworzony roztwór zagęszcza się prawie do sucha i zadaje nieznaczną ilość alkoholu.

Otrzymany związek: trójetanoloamina—chlerek wapniowy zawiera 2 mole trójetanoloaminy i 1 mol soli wapniowej.

W sposób podobny można otrzymać związek z bromku sodowego i trójetanoloaminy.

Przykład V. 23 części wagowych bromowodoru trójetanoloaminy rozpuszcza się w 20 częściach wagowych wody i zadaje 2,8 częściami wagowymi tlenku wapniowego, zarobionego 20—30 częściami wagowymi wody. Powstałą mieszaninę zagotowuje się, przesącza i odparowuje do sucha. Pozostałość wyciąga się wrzącym alkoholem i ewentualnie jeszcze raz przesącza. Po ochłodzeniu wytworzony związek wykryszcza, poczem suszy się go w temperaturze 100°C. Otrzymany związek: trójetanoloamina — bromek wapniowy jest w wodzie łatwo rozpuszczalny z odczynem alkalicznym. Przez zagęszczanie macierzystego ługu alkoholowego można otrzymać dodatkowe pewne ilości związku zespolonego.

Zamiast soli zasady można stosować również samą zasadę w ilości odpowiedniej (14,9 części wagowych). Wówczas jednak należy dodać równoważną ilość kwasu bromowodorowego, np. 16,2 części wagowych 50%-ego kwasu bromowodorowego.

Związek trójetanoloaminy i jodku wapniowego, otrzymany w odpowiedni sposób, stanowi pięknie krystalizującą substancję, łatwo rozpuszczalną w wodzie.

Stosując zamiast trójetanoloaminy trójetanoloaminę otrzymuje się również z bromkiem wapniowym lub jodkiem wapniowym bezbarwny związek krystaliczny, rozpuszczalny w wodzie.

Przykład VI. 10 części wagowych *N*-

benzylo-dwuetanoloaminy rozpuszcza się w 3 częściach wagowych alkoholu i wytworzony roztwór dodaje do roztworu 5 części wagowych bromku wapniowego w 5 częściach wagowych alkoholu. Następuje przy reakcji tej samoogrzewanie.

Przy ochładzaniu wodą lodową wykryszcza powstały związek: *N*-benzylo-dwuetanoloamina -bromek wapniowy. Przemycza się go eterem i suszy w temperaturze 100°C. Rozpuszcza się on w wodzie z odczynem alkalicznym; jest on również rozpuszczalny w alkoholu.

W sposób podobny otrzymuje się bezbarwny związek np. *n*-butylodwuetanoloaminy i bromku strontowego. Jest on rozpuszczalny w wodzie z odczynem alkalicznym i można go wysuszyć również w temperaturze 100°C.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania związków zespolonych oksyalkyloamin drugorzędowych lub trzeciorzędowych, znamienny tem, że chlorowcopochodne potasowców lub wapniowców łączy się na związki zespolone z aminami drugorzędowymi lub trzeciorzędowymi, podstawionymi grupami alkylowymi, zawierającymi grupę wodorotlenową, bądź poddając składniki bezpośrednio reakcji podwójnej wymiany, bądź też działając wodorotlenkami potasowcowymi lub wapniowcowymi na wspomniane aminy lub ich sole kwasów chlorowcowodorowych, dodając w razie potrzeby, kwasu chlorowcowodorowego, ewentualnie w obecności rozpuszczalnika lub środka rozcieńczającego.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.