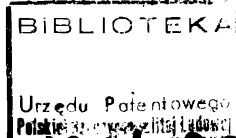


1 maja 1925 r.

URZĄD PATENTOWY



CO7C, 101718

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

No 1344.

Kl. 12 q 5.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning,
Höchst n. M. (Niemcy).

Sposób otrzymywania dwualkiloaminów związków alkilowych tłuszczowych.

Zgłoszono: 23 listopada 1921 r.

Udzielono: 8 stycznia 1925 r.

Pierwszeństwo: 13 sierpnia 1920 r. dla zastrz. 1; 17 września 1920 r. dla zastrz. 2 (Niemcy).

Wykryto, że można otrzymać dwualkilowane aminoalkile, jeśli działać dwualkilowaną chlorowcoalkilaminą na sole metali alkalicznych' związków typu $R-CO-CH-(R')-X$, gdzie X oznacza rodnik elektroujemny, jak $COOC_2H_5$, $COO CH_3$, COC_6H_5 , CN i t. p., R i R' mogą być atomami wodoru lub dowolnymi rodnikami jak estry kwasów: acetylooctowego, malonowego, cjanooctowego, acetonodwukarbonowego, kamfokarbonowego, sukcylobursztynowego, acetyloacetonu lub innych, albo przez zadanie dwualkilowaniami aminami związków chlorowcoalkilowanych związków typów wyżej wzmiankowanych, jak ester kwasu bromoetyloacetylooctowego. Sposób powyższy można urzeczywistnić przez traktowanie zasadami mieszaniny cząsteczkowej związków typu $R-CO-CH-(R')-X$ z chlorowcoalkilem dwualkilowanymi amin.

Działanie zasad chlorowanych na enolany, np., sól zasadową estru acetylooctowego, malonowego, cjanooctowego i innych nie było dotychczas opisane. Reakcja wymienna tych zasad z alkoholami i fenolanami (B. 37/3505, B. 38/3143) nie dotyczy wynalazku niniejszego, gdyż te związki zasadowe wskutek swej stałości reagują ze związkami alifatycznymi chlorowanymi zwykle w ściśle określonym kierunku, podczas gdy enolany są związkami niestalymi, przy zastosowaniu których nigdy nie można zgóry ściśle określić przebiegu reakcji. Wskutek tego w żaden sposób niepodobna było przewidzieć, by te czułe enolany z zasadami chlorowymi, również rozkładającymi się łatwo i skłonniemi do kondensacji wewnętrznej, mogły reagować w pożądanym kierunku. Przy działaniu estru kwasu bromoetyloacetylooctowego należało liczyć się z powstaniem podstawionych chlorowco-

amidów kwasowych, gdyż, np., ester kwasu chlorooctowego, którego chlorowiec może być łatwo zmieniony, reaguje z aminami nie w kierunku podstawienia chloru, lecz w kierunku podstawienia reszty estrowej i powstaje chloroacetamid. Natomiast podług naszej metody otrzymuje się łatwo ester dwualkiloaminoalkilowy kwasu acetylooctowego.

P r z y k ł a d y.

1. *Ester α -dwuetyloaminoetylowy kwasu acetylooctowego.* Do roztworu jednej cząsteczki sodu w alkoholu absolutnym z 3 cząsteczkami estru acetylooctowego podgrzanego do 50° — 60° dodajemy przy ciągłym mieszaniu roztwór 1 cząsteczki świeżo oddestylowanej dwuetyloaminy chloretylu w równej objętości alkoholu absolutnego. Po skończeniu dodawaniu gotujemy pod chłodnicą zwrotną jeszcze godzinę, odsączamy strącony chlorek sodu i, ochładzając, zobojętniamy lodowatym kwasem octowym. Po odpędzeniu alkoholu w próżni pozostałość rozpuszczamy w wodzie i ługujemy eterem, który pozostawia części, nie będące zasadami. Do wylugowanego eterem roztworu wodnego dodajemy roztworu potaszu w celu osadzenia nowych zasad, które ługujemy eterem; wyciąg suszymy np. nad stałym potaszem. Po odpędzeniu eteru zasady pozostają, jako żółta ciecz oleista, o dobrej wydajności. Przy ługowaniu zasad eterem daje się zauważyć trzecia warstwa, której ani eterem, ani roztworem potaszu nie można wyciągnąć; lecz która natomiast jest bardzo łatwo rozpuszczalna w wodzie. Jest to dwuchloroetylan dwuetylopiperazyny, powstałej drogą polimeryzacji zasad chlorowych. W celu zupełnego oczyszczenia można ester α — dwuetyloaminoetylowy kwasu acetylooctowego poddać frakcjonowaniu w próżni. Przechodzi on pomiędzy 130° — 132°C przy 10 mm ciśnienia, jako ciecz zupełnie bezbarwna. W wodzie rozpuszcza się otrzymana zasada, dając odczyn mocno alkaliczny, rozpuszcza się też we wszystkich używanych rozpuszczalnikach, jako też w kwa-

sach i ługach rozcieńczonych; obojętne roztwory w rozcieńczonych kwasach mineralnych dają z chlorkiem żelaza mocne zabarwienie fioletowe. Roztwór Fehling'a nie redukuje się nawet w temperaturze wrzenia.

2. *Ester dwuetylowy kwasu dwuetyloaminoetylomalonowego.*

Ten związek można otrzymać, poddając działaniu roztwór 1 cząsteczki dwuetyloaminy chloretylu w alkoholu absolutnym z 1 cząsteczką estru dwuetylosodomalonowego w obecności nadmiaru 2 cząsteczek estru malonowego. Przeprowadzenie reakcji i przygotowanie produktów reakcji odbywa się w ten sam sposób, jak przy estrze etylowym kwasu dwuetyloaminoacetylooctowego. Ester dwuetylowy kwasu dwuetyloaminoetylomalonowego odpędza się przy 10 mm ciśnienia między 145° i 150°C.

3. *Ester etylowy kwasu dwuetyloaminoetylocjanooctowego.*

Z estru kwasu cjanooctowego i dwuetyloaminy chloretylu otrzymuje się analogicznie do przykładu 1-go ester etylowy kwasu dwuetyloaminoetylocjanooctowego o punkcie wrzenia 135°C przy 12 mm.

4. *Ester dwuetylowy kwasu dwuetyloaminoetylodwuketoheksametyleno - dwukarbo-*

Sól dwusodową, otrzymaną z 2 cząsteczek sodu i 1 cząsteczki estru etylowego kwasu sukcylobursztynowego i roztworów dwuetyloaminy chloretylu w benzolu, gotujemy przy ciągłym mieszaniu przez 8 godzin. Po ostygnięciu wyklócamy rozcieńczonym kwasem solnym, strącamy potaszem nowopowstałą zasadę z kwaśnego roztworu kwasu solnego, ługujemy otrzymaną zasadę eterem, wyciąg eterowy przemylamy rozcieńczonym ługiem sodowym i suszymy nad potaszem. Po odpędzeniu eteru osadza się, jako ciało stałe, odmiana „trans“. Oddzielamy ją od odmiany „cis“ zapomocą sączenia i alkoholowym roztworem kwasu solnego przeprowadzamy w dwuchlorowodorek, który po rozpuszczeniu w alkoholu topi się, rozkładając się przy 224°C.

Chlorowodorek dwuetyloaminy chloretylu można np. otrzymać przez dodanie dwuetyloaminoetanolu do roztworu nasyconego chloru tinolu w chloroformie. Po dodaniu potaszu do stężonego roztworu chlorowodoru osadza się zasada w postaci cieczy oleistej o temperaturze wrzenia 149°C przy 760 mm (49°C przy 14 mm). Zamiast dwuetyloaminy chloretylu można też w powyższych przykładach użyć dwuetyloaminy bromoetylu, której bromowodorek utrzymuje się z dobrą wydajnością z bromowodoru dwuetylaminoetanolu przez długie gotowanie z 48%-wym kwasem bromowodorowym.

5. *Ester dwuetylowy kwasu dwuetyloaminoacetonodwukarbonowego* otrzymuje się przez działanie 1 cząsteczki dwuetyloaminy chloretylu na 1 cząsteczkę soli sodowej estru acetonodwukarbonowego, rozpuszczonego w benzolu lub eterze, najlepiej w obecności nadmiaru pół cząsteczki estru kwasu acetonodwukarbonowego. Przygotowanie odbywa się, jak podano w przykładzie 1-ym. Ester dwuetylowy kwasu dwuetyloaminoacetonodwukarbonowego nie daje się destylować bez rozkładu nawet pod zmniejszonym ciśnieniem; natomiast daje się oczyścić przez utworzenie kwaśnego szczawianu w chłodnym estrze kwasu octowego. Działaniem sody osadza się zasada w postaci gęstej cieczy oleistej. Przez analizę znaleziono 4,63% N obliczone w stosunku do $C_{15}H_{27}O_5N$: 4,65% N.

6. *Ester metylowy kwasu dwuetyloaminoetylokamfokarbonowego* powstaje przy działaniu 1 cząsteczki dwuetyloaminy chloretylu na 1 cząsteczkę estru metylowego kwasu sodokamfokarbonowego, rozpuszczonego w benzolu. Wydzieloną, jak zwykle, zasadę w celu oczyszczenia zamienia się na chlorowodorek i po odsączeniu wykrystalizowuje z acetonu.

Kryształy bezbarwne, rozpuszczalne w wodzie, topią się w 184° — 185°C. W stosunku do $C_{18}H_{31}O_3N$. HCl obliczone 10,56% HCl; znaleziono 10,44% HCl.

7. *Dwuetyloaminoetyloacetylaceton* otrzymuje się podług przepisu przykładu 1-go z

acetylacetonu i dwuetyloaminy chloretylu. Zasada przedstawia się jako bezbarwna ciecz oleista, która wrze przy 20 mm ciśnienia w temperaturze 137° — 139°C. Zachowanie się jej względem rozpuszczalników podobne jest do estru kwasu dwuetyloaminoetyloacetylacetonowego.

8. Roztwór, składający się z 11,85 części estru kwasu α — bromoetyloacetylacetonowego (Soc. 51/833, Soc. 107/1254) w 70 częściach benzolu zadajemy, ochładzając, 7,3 częściami dwuetyloaminy. Po pewnym czasie odsączamy od bromowodoru dwuetyloaminy roztwór zasady w benzolu, wyciągamy rozcieńczonym kwasem solnym, osadzamy potaszem i ługujemy eterem. Wyciąg eterowy zawiera nową zasadę, identyczną z otrzymaną w przykładzie 1-ym.

9. *Ester metylowy kwasu α — dwuetyloaminoetyloacetylacetonowego* otrzymuje się analogicznie do przykładu 1-go z estru metylowego kwasu acetylacetonowego i dwuetyloaminy chloretylu. Ester metylowy kwasu α — dwuetyloaminoetyloacetylacetonowego przedstawia się jako prawie bezbarwna ciecz oleista o punkcie wrzenia 122° przy 10 mm ciśnienia.

10. *Ester etylowy kwasu α — dwuetyloaminoetyloacetylacetonowego* otrzymuje się analogicznie do przykładu 1-go z estru kwasu acetylacetonowego i dwuetyloaminy chloretylu. Ester jest żółtawy i wrze w temperaturze 124° przy 12 mm ciśnienia. Użyta jako produkt wyjściowy, dwuetyloaminę chloretylu przygotowuje się z dwuaminoetanolu i chlorku tionylu w roztworze benzolu. Punkt wrzenia 70°C przy 120 mm ciśnienia.

11. *Ester etylowy kwasu dwuetyloaminoetyloacetylacetonowego* otrzymuje się analogicznie do przykładu 1-go z estru kwasu acetylacetonowego i dwuetyloaminochlorobutanolu. Ester wrze w 130°C i 10 mm ciśnienia. Zasadę wyjściową otrzymuje się przez redukcję dwuetyloaminobutanonu i zmianę otrzymanej zasady alkoholowej na wzmiankowaną zasadę chlorową. (Punkt wrzenia 60°C przy 10 mm ciśnienia).

12. 136 części dwuetyloaminy chloretylu umieszczamy z 130 częściami estru acetylooctowego i, mieszając powoli, dodajemy 57 — 58 części ługu potasowego sproszkowanego, przyczem zachodzi burzliwa reakcja. Po ochłodzeniu rozpuszczamy w benzolu, roztwór benzolowy skłócamy z amonjakiem, sączymy i frakcjonujemy. W 132° — 133°C przy 10 mm przechodzi ester kwasu dwuetyloaminoetyloacetylooctowego.

13. 261 części bromowodorku dwuetyloaminy brometylu i 130 części estru etylowego kwasu acetooctowego zadajemy stopniowo 114 częściami ługu potasowego. Dalsze przygotowanie odbywa się podług przykładu 1-go.

14. Ester etylowy kwasu α — dwumetyloaminoetyloacetylooctowego otrzymuje się analogicznie ze sposobem według przykładu 1-go ze 108 części dwumetyloaminy chloretylu, 130 części estru acetylooctowego i 57—58 części ługu sproszkowanego. Punkt wrzenia 124°C przy 12 mm ciśnienia.

15. Ester etylowy kwasu dwuetyloamino-butyloacetylooctowego otrzymuje się według przykładu 1-go ze 164 części dwuetyloamino-chlorobutanolu i 130 części ługu sproszkowanego. Punkt wrzenia 138°C przy 10 mm ciśnienia.

• Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania dwualkilaminów związków alkilowych alifatycznych, tem znamienny, że na sole zasadowe związków o wzorze ogólnym $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}-(\text{R}^1)-\text{X}$, w którym X jest rodnikiem elektroujemnym, a R i R^1 mogą być atomami wodoru lub dowolnymi rodnikami, działa się chlorowcodwualkilaminą lub na związki chlorowcoalkilowe ciał tego typu aminą drugorzędą.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, tem znamienna, że na cząsteczkową mieszaninę związków typu $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}-(\text{R}^1)-\text{X}$ z chlorowcoalkilami amin dwualkilowanych działa się żrącymi alkalkami.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.