

URZĄD PATENTOWY



CO7C 119/16

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 15404.

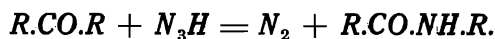
Kl. 12 o 22.

Knoll & Co.
 (Ludwigshafen n. R., Niemcy),
 Karl Friedrich Schmidt
 (Ludwigshafen n. R., Niemcy)
 i Philipp Zutavern
 (Ludwigshafen n. R., Niemcy).

Sposób wytwarzania iminoesterów.

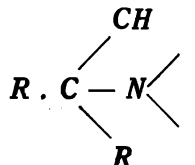
Zgłoszono 25 kwietnia 1929 r.
 Udzielono 16 stycznia 1932 r.

Patent niemiecki Nr 427858 (patrz także Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft 54, S. 704 i chem. Zentralblatt 1924 I. S. 2603, 1925 I. S. 1573) ochrania sposób, w którym kwas azotowodorowy działa na związki karbonylowe, wytwarzając amidy kwasowe podług równania:



Przebieg reakcji można tłumaczyć tem, że z kwasu azotowodorowego w obecności katalizatorów powstaje reszta iminowa NH, która przyłącza się do związku karbonylo-

wego, wytwarzając nienasycony, hipotetyczny produkt przejściowy o wzorze:



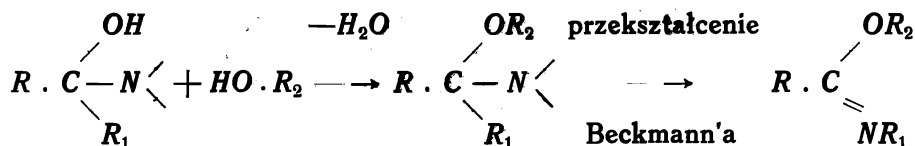
który na skutek przekształcenia Beckmann'a-Curtius'a przechodzi w omawiany produkt końcowy.

Stwierdzono jednakże, że obecność alkoholu sprzyja równocześnie kondensacji z

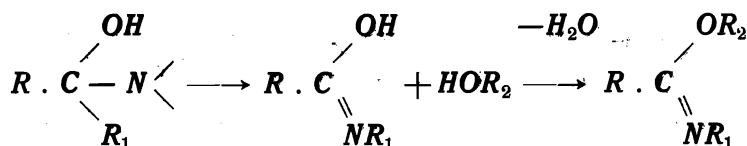
jedną cząsteczką alkoholu, przez co powstają iminoetery w bardzo dobrej wydajności.

Czy kondensacja z alkoholem następuje

przed lub po Beckmannowskim przekształceniu reszty hipotetycznej, jest to bez znaczenia. W wypadku pierwszym należy reakcję sformułować następująco:



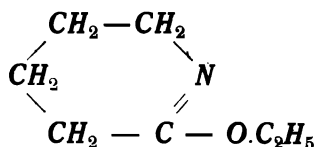
Jeżeli kondensacja z alkoholem nastąpi dopiero po przekształceniu Beckmann'a, schemat jest następujący:



(forma tautomeryczna amidu kwasu).

Iminoetery, będąc bardzo czynne, mogą znaleźć zastosowanie jako produkty przejściowe w syntezie środków leczniczych.

Przykład I. Mieszaninę z 84 g cyklopentanonu i 600 cm³ roztworu kwasu azotowodorowego w benzenie, zawierającego 65 g kwasu azotowodorowego, dodaje się wolno do 250 cm³ alkoholu etylowego, nasyconego kwasem solnym. Można też suchy gazowy chlorowodór wprowadzać do mieszaniny reakcyjnej zadanej alkoholem. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika w próżni pozostaje chlorowodorek iminoeteru, z którego zasadę uwalnia się silnym ługiem potasowym i wyciąga eterem. Eter oddestylowuje się, a iminoeter



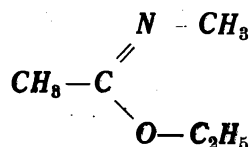
poddaje frakcjonowanej destylacji.

Największa ilość przechodzi przy 161° — 165°, jako ciecz bezbarwna. Wydajność wynosi przeszło 80% teorji.

Do tego samego produktu końcowego

dochodzi się, jeżeli zamiast 250 cm³ alkoholu etylowego, nasyconego kwasem solnym, stosuje się mieszaninę 100 g stężonego kwasu siarkowego z 250 cm³ alkoholu etylowego.

Przykład II. Do 58 g acetonu, zmieszanego z 600 cm³ roztworu benzenowego kwasu azotowodorowego, który zawiera 65 g kwasu azotowodorowego, wkrapla się 250 cm³ alkoholu etylowego, nasyconego kwasem solnym, mieszając i chłodząc. Po ukończeniu wydzielaniu się gazu oddestylowuje się rozpuszczalnik w próżni. Pozostaje silnie higroskopijny chlorowodorek iminoeteru.

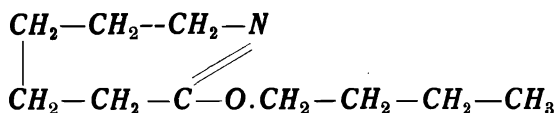


Zasadę uwalnia się silnym ługiem potasowym, wyciąga eterem i roztwór eterowy dobrze suszy. Przy frakcjonowanej destylacji pozostałości eterowej główna ilość wrze przy 99 — 100°. Wydajność wynosi przeszło 50% teorji.

Przykład III. 98 g cykloheksanonu, zmieszanego z 600 cm³ roztworu benzeno-

wego kwasu azotowodorowego, zawierającego 65 g kwasu azotowodorowego, wkrapla się do 250 cm³ normalnego alkoholu butylowego, nasyconego kwasem solnym. Produkt przerabia się jak w przykładzie I.

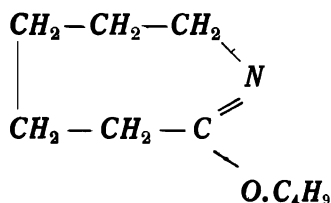
Iminoeter o wzorze:



wrże przy 214 — 216°. Wydajność wynosi około 80% teorii.

Przykład IV. 50 g cykloheksanonu, zmieszanego z 500 cm³ roztworu benzenowego kwasu azotowodorowego, zawierającego około 25 g kwasu azotowodorowego, wkrapla się do 150 g bezwodnego chlorku cynku i 150 g *n*-alkoholu butylowego. Po ukończeniu wydzielaniu gazu dodaje się stężonego ługu sodowego aż do reakcji silnie alkalicznej, ekstrahuje kilkakrotnie benzenem i pozostałość oczyszcza przez frakcjonowaną destylację.

Jako produkt główny powstaje iminoeter, o wydajności 70% w stosunku do obliczonej teoretycznie ilości, posiadający wzór:



Jako produkt uboczny otrzymuje się pięciometylenoczteroazol.

Przykład V. 49 g cykloheksanonu miesza się z 200 cm³ benzenowego roztworu kwasu azotowodorowego, który zawiera 22 g kwasu azotowodorowego. Po dodaniu 200 cm³ alkoholu wkrapla się przy 30° wolno 80 g chlorku tionylowego. Po ukończeniu wydzielaniu gazu oddestylowuje się produkt reakcyjny, pozostałość alkalizuje w kolbie stężonym ługiem potasowym i wyciąga zasadę eterem.

Wydajność wynosi około 40 g.

Jako produkt uboczny otrzymuje się 10 g leucynolaktamu.

Przykład VI. Ilości i warunki, jak w przykładzie V. Zamiast chlorku tionylowego stosuje się tlenochlorek fosforu (100 g). Wydajność wynosi także 40 g iminoeteru.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania iminoeterów, znamieny tem, że na związki karbonylowe działa się kwasem azotowodorowym w obecności alkoholi, ewentualnie w obecności katalizatorów.

Knoll & Co.
K. F. Schmidt.
P. Zuta vern.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.