

URZĄD PATENTOWY



C07d 51/70

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 26595.

Kl. 12 p, 6.

Fabryka Chemiczno - Farmaceutyczna „Geo”

(Warszawa, Polska)

i Lucjan Sznajder

(Warszawa, Polska).

Sposób wytwarzania dwufenylo - piperazyny.

Zgłoszono 6 sierpnia 1935 r.

Udzielono 7 maja 1938 r.

W celu otrzymania dwufenylo-piperazyny stosowano dotąd metodę długotrwałego ogrzewania (w ciągu 5 — 6 godzin) ustawicznie mieszanej mieszaniny aniliny, bromku etylenu i sody bezwodnej (C. A. Bischoff, Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft, 1889 r. tom 22, str. 1778). Reakcja w tych warunkach przebiega trudno, odbywa się bowiem w układzie niejednorodnym, gdyż soda nie rozpuszcza się w mieszaninie aniliny i bromku etyle-

nu. Wskutek długotrwałego ogrzewania do 160°C reakcja ta nie przebiega dobrze w jednym kierunku, lecz tworzą się również ciemno zabarwione produkty uboczne. Nowsza metoda otrzymywania dwufenylo-piperazyny, podana w Ullmann Enzyklop. der techn. Chemie, tom VIII, str. 474. wyd. 2, jest bardzo skomplikowana. Stosuje się najpierw ogrzewanie mieszaniny, składającej się z nadmiaru aniliny z bromkiem etylenu i z dużym nadmiarem bezwodnej

sody, w temperaturze 110 — 120°C w ciągu pewnego czasu, a następnie dodaje ponownie mieszaniny aniliny z bromkiem etylenu, stosując tym razem nadmiar bromku etylenu i ogrzewając w ciągu dłuższego czasu, a pod koniec reakcji aż do temperatury 180°C. Po ostygnięciu oddestylowuje się z parą wodną część bromku etylenu, który nie wszedł w reakcję, i przez wygotowanie z wodą usuwa utworzony bromek sodowy. Przy zastosowaniu tej metody jakość otrzymanego produktu i wydajność nie są zadowalające.

Obecnie stwierdzono, że przeprowadzając reakcję tę w glicerynie bezwodnej można ją znacznie uprościć i polepszyć jakość i wydajność otrzymywanego produktu. Reakcja przebiega w fazie jednorodnej, zarówno bowiem soda, jak i anilina z bromkiem etylenu rozpuszczają się na gorąco w glicerynie. Wskutek tego proces wyżej opisany przebiega szybciej i bez tworzenia się produktów ubocznych. Mieszanie podczas reakcji jest znacznie ułatwione, gdyż ciecz rzadka na gorąco staje się w miarę ostygnięcia tylko nieco gęstawa, podczas gdy stosując dawne metody otrzymuje się twardą bryłę. Dalsza przeróbka masy reakcyjnej jest znacznie łatwiejsza; zbędna jest destylacja z parą wodną, produkt zaś otrzymany jest prawie biały i wydajność procesu jest dobra. W stanie surowym nadaje się on bezpośrednio do dalszej przeróbki na piperazynę.

Przykład I. Do 250 części wagowych gliceryny, najkorzystniej bezwodnej, dodaje się 93 części wagowe aniliny, 198 części wagowych bromku etylenu i 122 części wagowe bezwodnej sody. Mieszając ogrzewa się mieszaninę reakcyjną z chłodnicą zwrotną powoli, aż rozpocznie się wydzielanie dwutlenku węgla. Początkowo na dnie naczynia, w którym przeprowadza się reakcję, znajduje się nieco ciężkiego oleju, zawierającego głównie bromek etyle-

nu, następnie w pewnym momencie mieszanina jest zupełnie jednorodna, w końcu zaś na wierzchu wypływa słabo zabarwiony olej. W ciągu około półtorej godziny ogrzewania do słabego wrzenia wydzielanie się dwutlenku węgla ustaje i proces jest zakończony. Przez wygotowanie z wodą usuwa się utworzony bromek sodowy. Produkt surowy może być całkowicie oczyszczony przez rozpuszczenie go w około trzykrotnej ilości ciepłego chloroformu, przefiltrowanie i dodanie spirytusu w ilości odpowiadającej półtorej objętości chloroformu. Tak otrzymane kryształki dwufenylo-piperazyny wykazują punkt topnienia 163°C.

Przykład II. Do 40 części wagowych gliceryny dodaje się 12 części wagowych aniliny, 24 części wagowe bromku etylenu i 21 części wagowych bezwodnego octanu sodowego. Podczas ogrzewania reakcja przebiega jak w poprzednim przykładzie, z tą różnicą, że w dolnej warstwie glicerynowej wydziela się pod koniec reakcji nieco stałego bromku sodowego. Jako produkt reakcji otrzymuje się dwufenylo-piperazynę.

Przykład III. Do 40 części wagowych gliceryny dodaje się 12 części wagowych aniliny, 24 części wagowe bromku etylenu i 5,2 części wagowych magnezji palonej. Po ogrzewaniu usuwa się utworzony bromek magnezowy wygotowując masę reakcyjną z wodą. Dalszą przeróbkę prowadzi się, jak w przykładzie I, i otrzymuje się dwufenylo-piperazynę.

Przykład IV. Do 60 części wagowych gliceryny dodaje się 12 części wagowych aniliny, 24 części wagowe bromku etylenu i 12 części wagowych tlenku cynku. Po ogrzewaniu wygotowuje się masę reakcyjną z wodą w celu rozpuszczenia bromku cynkowego. Pozostały nieznaczny nadmiar tlenku cynku usuwa się za pomocą niewielkiej ilości rozcieńczonego kwasu solnego. Masę reakcyjną przerabia się jak w

przykładzie I i otrzymuje dwufenylo-piperazynę.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania dwufenylo-piperazyny z aniliny i bromku etylenu, znamienny tym, że wspomniane substancje ogrzewa się ze słabymi zasadami, jak np.

sodą, octanem sodowym, magnezją, tlenkiem cynku i t. d., w obecności gliceryny.

Fabryka
Chemiczno - Farmaceutyczna
„Geo”.

Lucjan Sznajder.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.