

Warszawa, dnia 15 maja 1952 r.

C07c 85/12



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34441

Inż. Tadeusz I. Rabek
(Bytom, Polska)

Kl. 12 q, 1/01

Sposób otrzymywania pierwszo- lub drugorzędowych alkilo- lub aralkiloamin

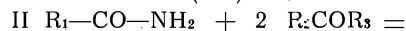
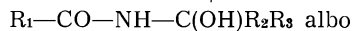
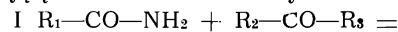
Udzielono z mocą od dnia 29 grudnia 1947 r.

Wiadomo, że przy działaniu formaldehydem w obecności kwasu mrówkowego na alkilo- lub aralkiloaminy, pierwszo- lub drugorzędowe, następuje podstawienie wolnych atomów wodoru przy atomie azotu i otrzymuje się odpowiednie trzeciorzędowe metyloaminy. Dotychczas znane metody oparte na tej reakcji, pozwalały na otrzymywanie jedynie trzeciorzędowych amin i tylko takich, w których są obecne grupy metylowe, pochodzące z użytego formaldehydu. Trzeciorzędowe aminy są technicznie najmniej wartościowe, jako surowiec do dalszej przeróbki.

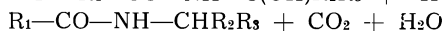
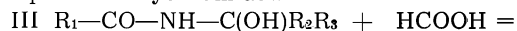
Obecnie stwierdzono, że kwas mrówkowy może redukować grupy $-OH$ do $-H$ w aminoalkoholach, powstających z amidów kwasowych lub z sulfamidów pod działaniem aldehydów lub ketonów. Widocznie obecność reszty kwasowej przy azocie ułatwia redukcję obecnej grupy $-OH$ bezpośrednio. Otrzymane w ten sposób nowe jedno- lub dwupodstawione amidy kwasowe lub sulfamidy ulegają łatwemu zmydleniu, przy czym otrzymuje się drugo- lub pierwszorzędowe aminy, przedstawiające duże znaczenie techniczne, jako surowiec do dalszych syntez.

Procesy przebiegające podczas omawianych

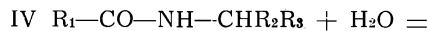
reakcji można przedstawić za pomocą następujących równań chemicznych:



Powstałe przy reakcji I lub II aminoalkohole, bez wyodrębniania ich, zostają bezpośrednio zredukowane przez kwas mrówkowy do odpowiednich podstawionych amidów:



Otrzymane amidy, zmydlane, dają w rezultacie pożądane aminy oraz wyjściowy kwas karbonowy R_1-COOH :



W równaniach tych R_1 oznacza dowolny rodnik alkilowy, aromatyczny, heterocykliczny, wodór, lub dowolną inną grupę atomów, lub pojedynczy atom. R_2 i R_3 oznaczają wodór, rodniki alkilowe, aromatyczne lub heterocykliczne. Jeżeli zamiast amidu kwasu karbonowego użyje się sulfamidu, wówczas reakcja przebiega zupełnie analogicznie, przy czym w wyniku otrzymuje się

kwasy sulfonowe i aminy jedno- lub dwupodstawione, zależnie od ilości użytego R_2-CO-R_3 .

Reakcja powyższa stanowiąca istotę wynalazku, przebiega z bardzo wysoką wydajnością, i daje się przeprowadzić w jednej operacji bez wyodrębniania produktów przejściowych, powstających podczas reakcji I, II lub III.

Niżej podane przykłady w niczym nie ograniczają możliwości stosowania wynalazku.

Przykład I. Otrzymywanie dwumetyloaminy. 1 mol mocznika ogrzewa się z nieco więcej niż 4 molami formaldehydu w postaci 40% roztworu formaliny i około 6 molami stężonego kwasu mrówkowego. Po skończonym procesie oddestylowuje się nadmiar użytego kwasu mrówkowego od powstałego jednocześnie, przez zmydlenie amidu, mrówczanu dwumetyloaminy. Po dodaniu do pozostałej cieczy alkaliów, można wydzielić wolną dwumetyloaminę, nie zanieczyszczoną innymi metyloaminami. Stosowanie większych nadmiarów kwasu mrówkowego skraca czas reakcji.

Przykład II. Otrzymywanie jednometyloaminy.

Postępuje się tak jak w przykładzie I z tym, że stosuje się połowę podanej ilości formaldehydu.

Przykład III. Otrzymywanie jednometylo-*p*-aminofenolu.

1 mol formylo-*p*-aminofenolu, otrzymanego przez formylowanie stężonym kwasem mrówkowym *p*-aminofenolu, ogrzewa się z 1 molem formaldehydu w postaci 40% formaliny i z więcej niż 1 molem stężonego kwasu mrówkowego. Im większy nadmiar kwasu mrówkowego, tym szybciej i z większą wydajnością przebiega reakcja, po skończeniu której, otrzymuje się mrówczan jednometylo-*p*-aminofenolu.

Przykład IV. Otrzymywanie jednoetyloaminy.

1 mol benzenosulfanilidu ogrzewa się z 1 molem acetaldehydu i więcej niż 1 molem kwasu mrówkowego. Po skończonej reakcji i zalkalizowaniu roztworu, wydziela się jednoetyloanilinę.

Przykład V. Otrzymywanie izopropylaminy 1 mol acetamidu kondensuje się z jednym molem acetonu, po czym przez ogrzewanie z więcej

niż 1 molem kwasu mrówkowego produkt przeprowadza się w mrówczan lub octan izopropylaminy.

Ze względu na rozdzielanie produktów reakcji, najkorzystniej jest stosować jako amidy mocznik, lub formamid, lub podstawione moczniki i formamidy, jednak reakcja przebiega również z dobrą wydajnością z innymi amidami i sulfamidami. Tioamidy i sulfimidy mogą być również stosowane, jednak nie dają żadnych korzystniejszych wyników.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania pierwszo- lub drugorzędowych alkilo- lub aralkiloamin, znamieny tym, że ogrzewa się mieszaninę amidów kwasów karbonowych lub sulfamidów, niepodstawionych lub podstawionych, pierwszo- lub drugorzędowych, kwasu mrówkowego i aldehydów lub ketonów alifatycznych, aromatycznych, heterocyklicznych lub mieszanym.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się nadmiar kwasu mrówkowego.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że stosuje się aminoalkohole, otrzymane przez kondensację amidów kwasowych lub sulfamidów i aldehydów lub ketonów.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że stosuje się aminoalkohole, w których grupa aminowa i alkoholowa znajdują się przy tym samym atomie węgla.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że stosuje się temperaturę poniżej 500°C.
6. Sposób według zastrz. 1—5, znamieny tym, że reakcję prowadzi się w środowisku bezwodnym lub zawierającym małą ilość wody.
7. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tym, że reakcję prowadzi się w obecności środków wiążących wodę.
8. Sposób według zastrz. 1—7, znamieny tym, że wodę zawartą w mieszaninie przed reakcją i (lub) powstającą podczas reakcji, oddziela się za pomocą destylacji azeotropowej z odpowiednim składnikiem.

Inż. Tadeusz I. Rabek