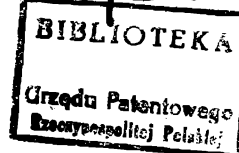


C07c

87/30

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY



Nr 33525

Kl 12q, 5

J. R. Geigy A. G.
(Bazyleja, Szwajcaria)

Sposób otrzymywania czwartorzędowych wysokocząsteczkowych soli benzyloamoniowych

Zgłoszono 24 czerwca 1946 r.
Udzielono 25 września 1948 r.
Pierwszeństwo: 25 listopada 1938 r. (Szwajcaria)

Stwierdzono, że można otrzymać czwartorzędowe, rozpuszczalne w wodzie, wysokocząsteczkowe sole benzyloamoniowe, stanowiące dzięki swoim ciekawym właściwościom technicznie wartościowe związki, w ten sposób, że do trudno rozpuszczalnych lub nierozpuszczalnych w wodzie pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędowych benzyloamin, podstawionych w położeniu α nasyconą lub nienasyconą alifatyczną lub alicykliczną resztą węglowodorową o co najmniej 8 atomach węgla, wprowadza się według znanych metod przez wyczerpujące alkylowanie i (lub) aralkylowanie reszty alkyłowe lub aralkyłowe ewentualnie podstawione.

Pod α — podstawionymi benzyloaminami rozumie się aminy o wzorze ogólnym

$Ar. CH (NR' R'') . R$

w którym Ar oznacza podstawioną lub niepodstawioną resztę aryłową R oznacza nasyconą lub nienasyconą alifatyczną lub alicykliczną resztę węglowodorową o co najmniej 8 atomach węgla, a R' i R'' oznaczają wodór albo reszty alkyłowe lub aralkyłowe, ewentualnie podstawione. Aminy te można otrzymać z arylo-, alkylo- lub arylocykloalkyloketonów, np. według sposobu Leukharta przy pomocy mrówczanu amonu albo przez redukcję ketonów do odpowiednich alkoholi drugorzędowych, przeprowadzenie w haloidki i aminowanie albo wreszcie z tych samych ketonów przez redukcję katalityczną w obecności amoniaku. Cennymi zwłaszcza okazują się ketony, w których zawarta jest reszta na-

syconego węglowodoru o co najmniej 8 atomach węgla. Jako przykłady można wymienić ketony, otrzymywane przez reakcje aromatycznych węglowodorów lub ich pochodnych, jak benzenu, toluenu, eteru dwufenylowego, naftalenu, anizolu lub o-dwuchlorobenzenu z chlorowcobezwodnikami wyższych kwasów tłuszczowych, jak kwasu palmitynowego, kwasu kaprynowego, kwasu tłuszczowego z nasion palmowych lub kwasów naftenowych.

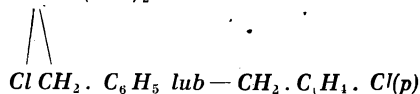
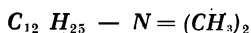
Nowe aminy pierwszorzędowe można poprzez związki drugo- i trzeciorzędowe przeprowadzać w czwartorzędowe sole amoniowe przez alkylowanie znanymi środkami alkylującymi, jak chlorek metylu, siarczan dwumetylowy, siarczan dwuetylowy, chlorek allylu itd. Aminy drugo- i trzeciorzędowe można też przy pomocy różnych środków alkylujących lub aralkylujących przeprowadzać w mieszane alkylowane i aralkylowane aminy trzeciorzędowe lub czwartorzędowe sole amoniowe. Do tego celu nadają się zwłaszcza haloidki alkylowe, siarczany alkylowe, estry kwasów sulfonowych, jak np. ester metylowy kwasu *p*-toluenosulfonowego lub ester *p*-chlorobenzylowy kwasu *p*-toluenosulfonowego, chlorowcohidryny, jak np. chlorohidryny glikolu lub α -jednochlorohidryna gliceryny, kwasy chlorowcokarbonowe oraz ich estry i amidy, jak np. ester kwasu chlorooctowego, chloroacetamid, *N*-dwumetylochloroacetamid, ester alkylowy kwasu fenylochlorooctowego lub fenylobromoacetamid, chlorowcoketony, jak np. chloroaceton lub *co*-chloroacetofenon, nityle kwasów chlorowcootłuszczowych, rodanki chlorowcoalkylowe, haloidki benzylowe haloidki chlorowcobenzylowe, haloidki oksychlorowcobenzylowe itd., przy czym wszystkie te wymienione związki muszą zawierać chlorowiec zdolny do reakcji.

Nowe czwartorzędowe sole amoniowe są rozpuszczalne w wodzie i można je stosować w technice do wszystkich celów, do

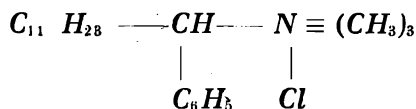
których stosuje się czwartorzędowe związki z wysokocząsteczkowym podstawnikiem. Nadają się one zwłaszcza do zwalczania drobnoustrojów jako środki dezynfekcyjne.

Znane jest z patentu francuskiego nr 806662 wytwarzanie czwartorzędowych soli amoniowych, zawierających wyżejcząsteczkową alifatyczną resztę węglowodorową, ewentualnie podstawioną, i przyłączoną do azotu resztę aralkylową chlorowcowaną w pierścieniu. Te czwartorzędowe sole amoniowe są dzięki swym właściwościom bakterio- i grzybobójczym bardzo dobrymi środkami dezynfekcyjnymi. Czwartorzędowe sole amoniowe, otrzymywane sposobem według wynalazku, przewyższają w działaniu grzybobójczym i dezynfekcyjnym te znane związki.

Porównując działanie znanych związków o budowie



z analogicznym związkiem, otrzymanym sposobem według wynalazku o budowie



znajdujemy, że ostatni w 0,002 % rozcieńczeniu działa jeszcze grzybobójczo, podczas gdy oba pierwsze w tym stężeniu są już nieczynne.

Przykład I. 100 części wagowych laurofenonu miesza się z 70 częściami wagowymi mrówczanu amonu (otrzymanego przez zobojętnienie 830 części wagowych 85% kwasu mrówkowego 1080 częściami wagowymi 25% amoniaku i odparowanie do około 900—950 części wagowych) i ogrzewa w ciągu 3—4 godzin do temperatury 180—185°C, po czym w ciągu 5—6 godzin utrzymuje się w tej temperaturze. Powstały związek formylowy α -*n*-undecy-

lobenzyloaminy zmydla się, wolną aminę wyciąga eterem i destyluje zbierając frakcję wrzącą pod ciśnieniem 14 mm słupa rtęci w temperaturze 185—240°C. Amina ma postać jasnego oleju, rozpuszczalnego w rozcieńczonym kwasie solnym o silnym zapachu zasady.

a) 131 części wagowych α -*n*-undecylobenzyloaminy rozpuszcza się w 800 częściach objętościowych suchego chlorobenzenu i dodaje 120 części wagowych stałej sody. W temperaturze 100°C wkrapla się powoli 130 części wagowych siarczanu dwumetylowego i miesza w tej temperaturze przez noc. Wytrącony siarczan sodu odsąca się i do przesączu, zawierającego dwumetylo- (α -*n*-undecylobenzylo)-aminę wkrapla się jeszcze 65 części wagowych siarczanu dwumetylowego. Po wielogodzinnym ogrzewaniu do temperatury 100°C odpędza się chlorobenzen za pomocą destylacji z parą wodną i odparowuje klarowny roztwór czwartorzędowej soli amoniowej. Metosiarcczan trójmetylo- (α -*n*-undecylobenzylo)-amoniowy pozostaje w postaci jasnej lepkiej pasty, która łatwo rozpuszcza się w wodzie i silnie się pieni.

b) 145 części wagowych dwumetylo- (α -*n*-undecylobenzylo)-aminy, otrzymanej według ustępu a) zadaje się w 500 częściach objętościowych chlorobenzenu 66,5 częściami wagowymi α -jednochlorohydryny gliceryny i miesza się w ciągu 12 godzin w temperaturze 100—110°C. Chlorobenzen usuwa się za pomocą destylacji z parą wodną i otrzymuje chlorek dwumetylo- β , λ -dwuoksypropylo (α -*n*-undecylobenzylo)-amoniowy przez odparowanie klarownego wodnego przesączu. Ma on postać gęstego, jasnożółtego oleju, który pieni się silnie w roztworze wodnym.

c) 58 części wagowych dwumetylo- (α -*n*-undecylobenzylo)-aminy miesza się w małej kolbie kulistej z 24,2 częściami wagowymi bromku allylu, przy czym zachodzi reakcja przy silnym rozgrzaniu się

aż do temperatury 70°C. Powstały bromek dwumetyloallylo- (α -*n*-undecylobenzylo)-amoniowy rozpuszcza się w wodzie klarownie.

Przykład II. 134 części wagowe 4-chlorolaurofenonu (otrzymanego z chlorobezwodnika kwasu tłuszczowego z nasion palmowych i chlorobenzenu) rozpuszczone w 1000 częściach objętościowych alkoholu ogrzewa się ze 120 częściami wagowymi dwumetyloaminy w autoklawie w ciągu 20 godzin do temperatury 210°C. Po odparowaniu alkoholu pozostaje 4-dwumetyloaminolaurofenon w postaci brunatnej pasty, którą z mrówczanem amonu przeprowadza się w 4-dwumetyloamino- (α -*n*-undecylobenzylo)-aminę.

68 części wagowych 4-dwumetyloamino- (α -*n*-undecylobenzylo)-aminy rozpuszcza się w 300 częściach objętościowych chlorobenzenu, dodaje wolno 60 części siarczanu dwumetylowego i całość ogrzewa w ciągu 4 godzin do temperatury 90°C. W celu odpędzenia chlorobenzenu traktuje się mieszaninę reakcyjną parą wodną. Ostatecznie otrzymuje się klarowny wodny roztwór, który po odparowaniu pozostawia czwartorzędową sól amoniową, prawdopodobnie metosiarcczan trójmetylo- [4-(α -amino-*n*-dodecylo)-fenylo]-amoniowy.

Przykład III. 344 części wagowe stearofenonu rozpuszcza się w trzykrotnym nadmiarze alkoholowego amoniaku i uwodarnia katalitycznie w autoklawie pod ciśnieniem 110 atmosfer w temperaturze 80—90°C. Po odsączeniu katalizatora i odparowaniu alkoholu destyluje się pod próżnią surową α -*n*-heptadecylobenzyloaminę, której temperatura wrzenia przy ciśnieniu 0,6 mm słupa rtęci wynosi 210—212°C.

173 części wagowe α -*n*-heptadecylobenzyloaminy rozpuszcza się w 800 częściach objętościowych suchego chlorobenzenu, dodaje 60 części wagowych stałej sody i wkrapla powoli w temperaturze 90—100°C — 65 części siarczanu dwumetylowego. Po 12 godzinach miesza się całość z taką

samą objętością wody i usuwa chlorobenzen przez destylację z parą wodną. Przez wyciąganie eterem pozostałości i następującą po tym destylację próżniową otrzymuje się czystą dwumetylo- (α -*n*-heptadecylobenzylo)-aminę wrzącą przy ciśnieniu 0,5 mm słupa rtęci w temperaturze 223°C.

Przez 12-godzinne ogrzewanie cząsteczkowych ilości dwumetylo- (α -*n*-heptadecylobenzylo)-aminy i estru etylowego kwasu chlorooctowego otrzymuje się rozpuszczalny klarownie w wodzie związek amoniowy, chlorek dwumetylo- (α -*n*-heptadecylobenzylo)-karboetoksymetyloamoniowy.

Przykład IV. 200 części wagowych 4-metoksylaurofenonu (otrzymanego z chlorobezwodnika kwasu tłuszczowego z nasion palmowych, frakcji wrzącej przy ciśnieniu 14 mm słupa rtęci w temperaturze 170—220°C oraz z anizolu) przeprowadza się, tak jak w przykładzie I, przez 10 godzinne ogrzewanie do temperatury 180—185°C ze 130 częściami wagowymi mrówczanu amonu w związek formylowy (4-metoksy- α -*n*-undecylobenzyloaminy. Przez zmydlenie alkoholowym ługiem sodowym można otrzymać wolną aminę wrzącą przy ciśnieniu 1,5 mm słupa rtęci w temperaturze 200—250°C.

146 części wagowych 4-metoksy- α -*n*-undecylobenzyloaminy rozpuszcza się w 700 częściach objętościowych suchego chlorobenzenu, dodaje 60 części stałej sody i wkrapla w temperaturze 90—100°C — 65 części wagowych siarczanu dwumetylowego. Po mieszanii w ciągu 12 godzin w temperaturze 100°C usuwa się chlorobenzen za pomocą destylacji z parą wodną i pozostałość wyciąga eterem. Dwumetylo- (4-metoksy- α -*n*-undecylobenzylo)-amina destyluje przy ciśnieniu 1 mm słupa rtęci w temperaturze 210—245°C.

Jeżeli ogrzewa się cząsteczkowe ilości dwumetylo- (4-metoksy- α -*n*-undecylobenzylo)-aminy i chlorku 3,4-dwuchlorobenzylo przez 15 godzin do temperatury 160 —

170°C, to otrzymuje się chlorek dwumetylo- (4-metoksy- α -*n*-undecylobenzylo)- (3', 4'-dwuchlorobenzylo)-amoniowy w postaci jasnej przezroczystej żywicy, która rozpuszcza się klarownie w wodzie.

Przykład V. 100 części wagowych fenylo-*n*-decylenyloketonu (otrzymanego z chlorobezwodnika kwasu undecylenowego i benzenu) przeprowadza się z 70 częściami wagowymi mrówczanu amonu, tak jak podano w przykładzie I, w α -decylenylobenzyloaminę wrzącą przy ciśnieniu 14 mm słupa rtęci w temperaturze 210°C. Amina ma postać jasnego rzadkiego oleju łatwo rozpuszczalnego w rozcieńczonym kwasie solnym.

130 części wagowych α -*n*-decylenylobenzyloaminy rozpuszcza się w 800 częściach objętościowych suchego chlorobenzenu, dodaje 120 części wagowych bezwodnej sody i przez wkraplanie w temperaturze 100°C — 130 części wagowych siarczanu dwumetylowego przeprowadza w dwumetylo- (α -*n*-decylenylobenzylo)-aminę. Po zakończeniu metylowania odsącza się wydzielone sole, usuwa pod próżnią chlorobenzen i otrzymaną trzeciorzędową zasadę przeprowadza przez reakcję z 65 częściami wagowymi siarczanu dwumetylowego w temperaturze 85°C w czwartorzędową sól amoniową. Tak otrzymany metosiarczan trójmetylo- (α -*n*-decylenylobenzylo)-aminowy ma postać gęstego oleju, rozpuszczającego się klarownie w wodzie.

Przykład VI. W emaliowanym autoklawie poddaje się reakcji 80 części wagowych 1-metylo-4-(2-chlorododecylo)-benzenu z taką samą ilością piperydyny w ciągu 10 godzin w temperaturze 200°C. Półstałą masę alkalizuje się i usuwa nadmiar piperydyny przy pomocy pary wodnej. Z pozostałości rozpuszczonej w eterze wyciąga się *N*-(4-metylo- α -*n*-undecylobenzylo)-piperydynę przy pomocy rozcieńczonego kwasu solnego, wodny kwaśny roztwór ponownie alkalizuje i wyciąga trzeciorzędową zasadę eterem. Ma ona postać

jasnożółtego oleju, łatwo rozpuszczającego się w rozcieńczonym kwasie solnym i wrzącego przy ciśnieniu 0,1 mm słupa rtęci w temperaturze 200—245°C.

16,4 części wagowych *N*-(4-metylo- α -*n*-undecylobenzylo)-piperydyny rozpuszcza się w 200 częściach objętościowych chlorobenzenu; zadaje 6,3 częściami wagowymi siarczanu dwumetylowego i ogrzewa w ciągu 6 godzin do temperatury 100—105°C. Wydzieloną powstałą masę uwalnia się pod próżnią od chlorobenzenu, przy czym otrzymuje się metosiarczan *N*-metylo-*N*-(4-metylo- α -*n*-undecylobenzylo)-piperydyniowy mający postać gęstego, żółto zabarwionego oleju rozpuszczającego się klarownie w wodzie.

Jeśli w powyższym przykładzie używa się zamiast piperydyny odpowiednią ilość morfoliny, wówczas po przyłączeniu siarczanu dwumetylowego otrzymuje się metosiarczan *N*-metylo-*N*-(4-metylo- α -*n*-undecylobenzylo)-morfoliniowy w postaci gęstego żółto zabarwionego oleju rozpuszczającego się łatwo i klarownie w wodzie. Z siarczanem dwumetylowym otrzymuje się odpowiednie związki etylowe.

Jeśli w powyższym przykładzie używa się zamiast piperydyny dwumetyloaminę, wówczas otrzymuje się dwumetylo-(4-metylo- α -*n*-undecylobenzylo)-aminę wrzącą przy ciśnieniu 14 mm słupa rtęci w tempe-

raturze 183—243°C i mającą postać jasnego oleju, rozpuszczającego się łatwo w rozcieńczonym kwasie solnym.

Tę trzeciorzędową zasadę można przy pomocy siarczanu dwumetylowego, α -jednochlorohydryny gliceryny lub bromku allylu, tak jak w przykładzie I, przeprowadzić w czwartorzędowe sole amoniowe. Sole te, jeśli chodzi o wygląd i właściwości, prawie nie różnią się od analogicznych związków nie metylowanych w położeniu 4 opisanych w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania czwartorzędowych wysokocząsteczkowych soli benzyloamoniowych, znamienny tym, że do trudno rozpuszczalnych lub nierozpuszczalnych w wodzie, pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędowych benzyloamin, podstawionych w położeniu α nasyconą lub nienasyconą, alicykliczną lub alicykliczną resztą węglowodorową o co najmniej 8 atomach węgla, wprowadza się według znanych metod przez wyczerpujące alkylowanie i (lub) aralkylowanie reszty alkyłowe lub aralkyłowe ewentualnie podstawione.

J. R. Geigy A. G.

Zastępca: G. Lauter
adwokat