

12 września 1931 r.

Cofc 85/10

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 13971.

Kl. 12 q 1.

Knoll A. G. Chemische Fabriken
(Ludwigshafen n. R., Niemcy)
i Karl Friedrich Schmidt*)
(Ludwigshafen n. R., Niemcy).

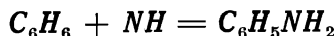
Sposób otrzymywania amin ze związków karboksylowych i ich pochodnych.

Zgłoszono 13 marca 1929 r.

Udzielono 15 czerwca 1931 r.

Pierwszeństwo: 13 marca 1928 r. (Niemcy).

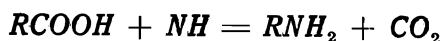
W patentach niemieckich NNr 427858 i 455585 opisany jest sposób wprowadzania azotu do związków organicznych, który polega na tem, że powstająca pod działaniem katalizatorów na kwas azotowodorowy, dotychczas niewyodrębniona reszta iminowa NH działa na związki organiczne. Do węglowodorów jak benzen przyłącza się przytem reszta iminowa, wytwarzając anilinę i zasady analogiczne według równania:



Z aldehydów powstają nitryle lub poła-

czenia formylowe odpowiednich amin. Ketony dają amidy kwasów, cyklowe ketony laktamy.

Znaleziono, że związki karboksylowe reagują inaczej z resztą iminową. Przy wydzielaniu dwutlenku węgla wytwarzają się aminy według równania:

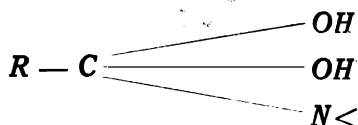


Przebieg reakcji prowadzi zatem do tego samego rezultatu jak znany rozpad kwasów podług Curtius'a.

Co do przebiegu reakcji, to należy przy-

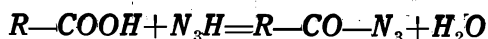
*) Właściciele patentu oświadczyli, że wynalazcami są Karl Friedrich Schmidt (Ludwigshafen n. R. Niemcy) i Senta Strzygowska (Heidelberg, Niemcy).

jać, że najpierw przyłącza się reszta iminowa do podwójnego wiązania węglotlen, wytwarzając przejściowo produkt pod względem teoretycznej wartościowości nienasycony o wzorze:



który, wydzielając wodę, przechodzi dalej w $R - CO - N <$. Przyjmuje się ogólnie, że reszty o tym typie występują jako produkty przejściowe rozpadu kwasów podług Curtius'a i wiadomo, że w środowisku obojętnym przekształcają się one w izocyjaniany $R - N = CO$, które znów w obecności wody rozpadają się na aminy i dwutlenek węgla.

Przebieg ten możnaby również wytłumaczyć tem, że z kwasu azotowodorowego i kwasu organicznego pod wpływem katalizatorów wytwarza się azyd kwasowy według równania:



który dalej po oddzieleniu jednej cząsteczki azotu podlega przekształceniu Curtius'a i przechodzi w aminę i dwutlenek węgla.

W celu uskutecznienia rozpadu kwasu podług Curtius'a przeprowadza się kwas najpierw w chlorek kwasowy i przemienia go zapomocą azydku sodu w azyd, lub też poddaje się kwas estryfikacji i poprzez hydrazyd przeprowadza w azyd. Wszystkich tych uciążliwych częściowo niebezpiecznych operacji, wpływających na wydajność, unika się zapomocą niniejszego sposobu, dzięki czemu udaje się rozłożyć kwasy organiczne względnie ich pochodne w jednym procesie prawie przy doskonałej wydajności w aminy, posiadające o jeden atom węgla mniej.

Przykład I. 24 g kwasu benzoowego rozpuszcza się w 60 cm³ stężonego kwasu

siarkowego dodaje 50 cm³ chloroformu i w temperaturze 40°C wkrapla się roztwór 13 g kwasu azotowodorowego w 100 cm³ chloroformu. Wydziela się kwas węglowy i azot. Po ukończonem wydzielaniu się tych gazów zadaje się warstwę kwasu siarkowego ługiem potasowym aż do reakcji silnie alkalicznej i wydzieloną anilinę destyluje z parą wodną.

Wydajność aniliny wynosi 80% teorii.

Przykład II. 27,2 g kwasu fenyllooctowego poddaje się w warunkach podanych w przykładzie I działaniu kwasu azotowodorowego.

Otrzymuje się 25 g (92% teorii) benzylaminy.

Przykład III. 29,2 kwasu adipinowego, rozpuszcza się w 60 cm³ stężonego kwasu siarkowego i do roztworu tego wkrapla przy 40°C roztwór 21,3 g kwasu azotowodorowego w 200 cm³ chloroformu.

Wywiązuje się około 9 l azotu i około 18 g dwutlenku węgla. Po ukończonem wydzielaniu się tych gazów rozcieńcza się warstwę kwasu siarkowego, zobojętnia wapnem i powstałą czterometylenodwuaminę oddziela jako związek benzoilowy. Wydajność wynosi 83% teorii.

Przykład IV. 65,5 g Σ -leucyny rozpuszczonej w 130 cm³ stężonego kwasu siarkowego ogrzewa się do 40°C i wkrapla roztwór 30 g kwasu azotowodorowego w 300 cm³ chloroformu. Dalszą przeróbkę wykonywa się, jak w przykładzie III, i powstałą pięciometylenodwuaminę wydziela się jako związek benzoilowy lub jako chlorowodorek. Wydajność wynosi 70% teorii.

Przykład V. 30,5 g bezwodnika kwasu octowego zadaje się roztworem 26 g kwasu azotowodorowego w 260 cm³ chloroformu i do tej mieszaniny wkrapla się 90 cm³ stężonego kwasu siarkowego. Po ukończonem wydzielaniu się gazu, składającego się z kwasu węglowego i azotu, zadaje się kwas nadmiarem ługu i powstałą metyla-

minę destyluje z parą wodną. Wydajność wynosi 85% teorji.

talizatorów poddaje się działaniu kwasu azotowodorowego.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania amin ze związków karboksylowych i ich pochodnych, znamienny tem, że ciała te w obecności ka-

Knoll A. G.
Chemische Fabriken.
Karl Friedrich Schmidt.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.