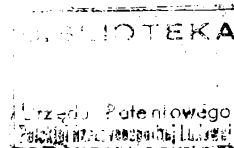


URZĄD PATENTOWY

Cofc 87/24

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
OPIS PATENTOWY

Nr 19190.

Kl. 12 o, 19/03.

Knoll A.-G. Chemische Fabriken
(Ludwigshafen n. R., Niemcy).**Sposób wytwarzania drugorzędnych i trzeciorzędnych nienasyconych amin.**

Zgłoszono 13 października 1932 r.

Udzielono 9 października 1933 r.

Pierwszeństwo: 15 grudnia 1931 r. (Niemcy).

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania drugorzędnych i trzeciorzędnych nienasyconych amin, pochodnych Δ 2-6-amino-2-metyloheptenu, z których drugorzędne aminy można było wytwarzać przez redukcję Δ 2-2-metylohepten-6-onu w obecności pierwszorzędnych amin.

Stwierdzono, iż powyższe związki można uzyskać traktując Δ 2-6-amino-2-metylohepten lub jego drugorzędne pochodne znanymi środkami alkylującymi. Alkylowanie pierwszorzędnej zasady oraz jej wyrob, np. przez redukcję Δ 2-2-metylohepten-6-onu w obecności amoniaku, można przeprowadzić również w jednym toku pracy.

Zaletą nowego sposobu polega na tym, że zamiast często trudno dostępnych pierwszorzędnych amin stosuje się amoniak i środki alkylujące. Do wytworzenia np. Δ 2-6-benzyloamino-2-metyloheptenu potrzeba według dotychczasowego sposobu trudno dostępnej benzyloaminy, podczas gdy według niniejszego sposobu zamiast tej pierwszorzędnej aminy stosuje się łatwo dostępne i tanie produkty, jak amoniak i benzaldehyd. Dalsza zaleta polega na tym, iż według niniejszego sposobu można również wytwarzać trzeciorzędne aminy.

Zasady o mieszanym substytutach przy azocie można uzyskać przez alkylowanie drugorzędnych pochodnych Δ 2-6-

amino-2-metyloheptenu. Wytwarzanie drugorzędnych zasad przez alkylowanie pierwszorzędnych zasad, względnie przez redukcję Δ 2-2-metylohepten-6-onu w obecności pierwszorzędnych amin, oraz przekształcanie w trzeciorzędne zasady może nastąpić również w jednym toku pracy.

Przytoczone związki służą do wyrobu środków leczniczych.

Przykład I. 38,1 g Δ 2-6-amino-2-metyloheptenu zadaje się 32,7 g bromku etylu i pozostawia przez kilka godzin. Po ukończonej reakcji rozpuszcza się produkt reakcyjny w wodzie i wydziela zasadę alkalkami. Przez frakcjonowaną destylację uzyskuje się Δ 2-6-etyloamino-2-metylohepten o punkcie wrzenia $186^\circ \div 188^\circ\text{C}$. Wydajność $40 \div 50\%$ wydajności teoretycznej.

Przykład II. 50,8 g Δ 2-6-amino-2-metyloheptenu, rozpuszczonego w 300 cm^3 50% alkoholu, poddaje się w obecności 31,5 g 38%-owego roztworu formaldehydu redukcji przy pomocy 35 g aktywowanego glinu. Produkt reakcji zadaje się rozcieńczonym kwasem mineralnym i oddestylowuje alkohol. Przez dodanie alkaliów wydziela się zasadę.

Δ 2-6-etyloamino-2-metylohepten wrze w $176^\circ \div 187^\circ$. Pikrynian tej zasady krystalizuje z wody w blaszkach o punkcie topnienia 70°C , pochodna mocznikowa w słupach o punkcie topnienia 85°C . Wydajność prawie ilościowa.

Przykład III. 63,5 g Δ 2-6-amino-2-metyloheptenu rozpuszcza się w 250° cm^3 alkoholu absolutnego i uwodornia w obecności 22 g acetaldehydu wodorem w obecności niklu najlepiej przy 3 atm i przy temperaturze $60^\circ \div 70^\circ\text{C}$. Uwodornianie następuje również w roztworze obojętnym. Po pobraniu obliczonej ilości wodoru przerabia się mieszaninę reakcyjną znanym sposobem. Frakcjonowana destylacja daje jako przedgon niezmienny materiał wyjściowy, a jako główną frakcję Δ 2-6-ety-

loamino-2-metylohepten o punkcie wrzenia $186^\circ \div 188^\circ\text{C}$. Wydajność $70 \div 75\%$ teorii.

Przykład IV. 38,1 g Δ 2-6-amino-2-metyloheptenu kondensuje się z 31,8 g benzaldehydu, chłodząc. Po oddzieleniu od utworzonej przytem wody, rozpuszcza się produkt w 750 cm^3 absolutnego alkoholu, ogrzewa do wrzenia i wprowadza w ciągu 1 $\div$ 2 godzin 75 g sodu. Zasadę wydziela się wodą.

Δ 2-6-benzyloamino-2-metylohepten wrze przy 12 mm ciśnienia przy $160^\circ \div 161^\circ\text{C}$. Chlorowodorek krystalizuje z mieszaniny alkoholu i eteru w blaszkach rombów o punkcie topnienia 111°C . Wydajność — $60 \div 70\%$ teoretycznej.

Przykład V. 50,8 g Δ 2-6-amino-2-metyloheptenu rozpuszczonego w 300 cm^3 50% alkoholu poddaje się według przykładu II w obecności 35 g 38% roztworu formaldehydu uwodornieniu przy pomocy 35 g aktywowanego glinu. Następnie dodaje się ponownie 13 g formaldehydu w 300 cm^3 50% alkoholu i 35 g aktywowanego glinu. Redukcja trwa ogółem 12 $\div$ 15 godzin.

Przeróbka następuje według przykładu II. Δ 2-6-dwumetyloamino-2-metylohepten jest ruchliwym bezbarwnym olejem o punkcie wrzenia $183^\circ \div 185^\circ\text{C}$. Pikrynian tej zasady krystalizuje z wody w krótkich słupach o punkcie topnienia $83,5^\circ\text{C}$. Punkt topnienia chlorowodoru 101°C . Wydajność $90 \div 94\%$ teorii. W powyższym przykładzie połączono wyrób drugo i trzeciorzędnej aminy w jednym toku pracy.

Przykład VI. 70,5 Δ 2-6-metyloamino-2-metyloheptenu kondensuje się w temperaturze łaźni wodnej z 57,5 g benzaldehydu i następnie redukuje przy temperaturze 180° 100 cm^3 kwasu mrówkowego. Zapach aldehydu ginie po kilku godzinach. Produkt reakcji rozcieńcza się wodą; niezasadowe części usuwa się, ewentualnie,

przez traktowanie eterem. Trzeciorzędna zasadę wydziela się alkalijskimi.

Δ 2-6-metylobenzyloamino - 2 - metylohepten wrze przy 164°C przy 5 mm ciśnienia; jest prawie bezwonny, rozpuszczalnym łatwo w rozcieńczonych kwasach mineralnych olejem. Wydajność $65 \rightarrow 70\%$ teoretycznej.

Przykład VII. 63 g Δ 2-2-metylohepten-6-onu rozpuszcza się w 250 cm^3 alkoholowego roztworu, zawierającego 17 g amoniaku, i poddaje uwodornianiu w warunkach, przytoczonych w przykładzie III. Pobieranie wodoru ustaje po $3 \rightarrow 4$ godzinach. Przez miareczkowanie określa się azot ogólny i odpowiednio do tego dodaje się obliczoną ilość acetaldehydu w stosunku cząsteczkowym $1:1$ i w dalszym ciągu poddaje uwodornianiu. Przeróbka odbywa się znanym sposobem.

Przez frakcjonowaną destylację otrzymuje się Δ 2-6-etyloamino-2-metylohepten o punkcie wrzenia $186^{\circ} \rightarrow 188^{\circ}\text{C}$. Wydajność $60 \rightarrow 70\%$ teoretycznej.

Przedgon składa się z Δ 2-6-amino-2-metyloheptenu o punkcie wrzenia $165^{\circ} \rightarrow 167^{\circ}\text{C}$. Wydajność ogólna $80 \rightarrow 90\%$ teoretycznej.

Wytwarzanie Δ 2-6-amino-2 - metyloheptenu i alkylowanie do drugorzędnej zasady połączone w tym przypadku w jednym toku pracy.

Przykład VIII. 63 g Δ 2-2-metylohepten-6-onu poddaje się według przykładu VII uwodornianiu w obecności amoniaku i niklu wodorem. Po skończonym pobieraniu wodoru dodaje się 150 g 38% roztworu formaldehydu i 150 cm^3 alkoholu i uwodornia w dalszym ciągu w tych samych warunkach. Przeróbka następuje znanym sposobem. Δ 2-6-dwumetyloamino-2-metylohepten jest identyczny z trzeciorzędną zasadą, opisaną w przykładzie V. Wydajność $85 \rightarrow 95\%$ teorii.

W tym przypadku odbywa się wyrób

Δ 2-6-amino-2-metyloheptenu oraz alkylowanie do drugorzędnej, a następnie do trzeciorzędnej zasady w jednym toku pracy.

Przykład IX. $60,4\text{ g}$ Δ 2-2-metylohepten-6-onu, rozpuszczonego w 120 cm^3 alkoholu, zadaje się 80 g 30% roztworu etyloaminy i w przeciągu 1 godziny dodaje się 70 g aktywowanego glinu i 200 cm^3 40% alkoholu. Po skończonej redukcji zadaje się mieszaninę reakcyjną 50 g 38% roztworu formaldehydu i 200 cm^3 50% alkoholu i redukuje w dalszym ciągu. Przeróbka odbywa się według przykładu II.

Δ 2-6 - metyloamino - 2 - metylohepten wrze przy $197^{\circ} \rightarrow 199^{\circ}$. Pikrynian jego krystalizuje z alkoholu metylowego w słupach o punkcie topnienia 143° . Wydajność $70 \rightarrow 80\%$ teorii.

W niniejszym przypadku połączone wyrób drugorzędnej zasady przez redukcję Δ 2-2-metylohepten-6-onu w obecności pierwszorzędnej zasady oraz jej dalsze alkylowanie do trzeciorzędnej zasady w jednym toku pracy.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania drugo- i trzeciorzędnych nienasyconych amin, znamien-ny tem, że Δ 2-6-amino-2-metylohepten lub jego drugorzędne pochodne poddaje się alkylowaniu przez traktowanie znanymi środkami alkylicującymi.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że zarówno wytwarzanie Δ 2-6-amino-2-metyloheptenu lub jego drugorzędnych pochodnych z Δ 2-2-metylohepten-6-onu, jak i alkylowanie go przeprowadza się w jednym toku pracy.

Knoll A.-G. Chemische
Fabriken.

Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.