

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 42191

Kl. 12 q, 3

Polska Akademia Nauk
(Instytut Badań Jądrowych)
Warszawa, Polska

Sposób otrzymywania N-mono i N,N' — dwu pochodnych etylenodwuaminy

Patent trwa od dnia 24 kwietnia 1958 r.

Ostatnio coraz większe zainteresowanie wzbudzają niektóre pochodne etylenodwuaminy, typu $R-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ oraz $R-NH-CH_2-CH_2-NH-R$, gdzie R może być rodnikiem alifatycznym, alicyklicznym, aromatycznym lub heterocyklicznym. Szczególnie na uwagę zasługują benzytowe pochodne etylenodwuaminy bez podstawników, lub zawierające podstawniki w pierścieniu. Związki tego typu posiadają własności antyhistaminowe, poza tym jako mało toksyczne są stosowane do otrzymywania soli penicylinowych, nierozpuszczalnych w wodzie i służących do zwalczania infekcji bakteryjnych. Znana jest również możliwość zastosowania niektórych pochodnych dwubenzyloetylenodwuaminy w analizie organicznej do wykrywania aldehydów w obecności ketonów. Poza tym tego rodzaju dwuaminy mogą być cennymi półpro-

duktami w syntezie szeregu ważnych połączeń organicznych, między innymi środków grzybobójczych, a także dzięki zdolności chelatowania, mogą być użyte wprost, lub po ich kwaternizowaniu do wyodrębniania metali ziem rzadkich.

Spośród dotychczas znanych metod otrzymywania N-mono N, N' — dwu pochodnych etylenodwuaminy praktyczne znaczenie ma katalityczna redukcja zasad Schiff'a wodorem pod ciśnieniem oraz reakcja aldehydów z etylenodwuaminą w kwasie mrówkowym, w wyniku której powstaje mieszanina dwu- i monopochodnych etylenodwuaminy o zmiennym składzie w zależności od stosunku komponentów i czasu reakcji.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania N-mono i N, N' — dwu pochodnych etylenodwuaminy przez redukcję odpowiednich zasad Schiff'a (które otrzymuje się z bardzo wy-

Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Zygmunt Eckstein i Andrzej Łukasiewicz.

soką wydajnością przez ogrzewanie aldehydów z etylenodwuaminą w bezwodnym etanolu, lub metodą azeotropową z benzenem, toluenem, lub innymi rozpuszczalnikami) kwasem mrówkowym w obecności zasadowych katalizatorów.

Sposób ten w porównaniu z dotychczas znanymi posiada istotne zalety, a mianowicie jest prostszy aniżeli katalityczne uwodornienie, wymagające zwiększonego ciśnienia oraz daje znacznie wyższe wydajności niż reakcja aldehydów z etylenodwuaminą w kwasie mrówkowym. Poza tym sposób ten dzięki mniejszej ilości wody reakcyjnej aniżeli w reakcji aldehydów z etylenodwuaminą w kwasie mrówkowym, pozwala odzyskiwać kwas mrówkowy o większym stężeniu, który można ponownie użyć do redukcji.

Redukcja zasad Schiff'a kwasem mrówkowym przebiega co prawda bez katalizatorów, jednak dla osiągnięcia wysokich wydajności wymaga bardzo długiego czasu reakcji, podobnie zresztą jak reakcja etylenodwuaminy z aldehydami w kwasie mrówkowym. Stwierdzono jednak i to stanowi przedmiot wynalazku, że dodanie do mieszaniny reakcyjnej niektórych zasadowych soli, jak np. mrówczanu sodu ma działanie katalityczne, wielokrotnie skracające czas reakcji i zwiększające jej wydajność.

Stwierdzono również, że szczególnie dobre rezultaty uzyskuje się w przypadku dwubenzalo-etylenodwuaminy niepodstawionej lub zawierającej w pierścieniu podstawniki elektrofilne, jak np. chlorowce i grupę nitrową.

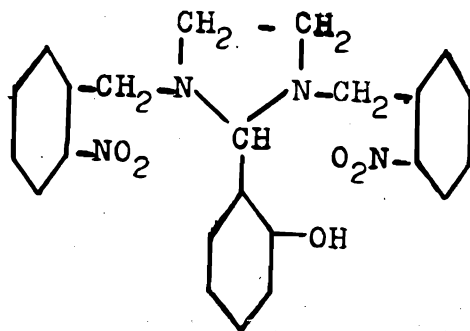
Przykład I. Do roztworu 24 g mrówczanu sodowego w 72 ml 100%-go kwasu mrówkowego dodano 36,5 g dwu-(p-chlorobenzalo)-etylenodwuaminy, po czym mieszaninę ogrzewano do wrzenia w ciągu 10 godzin. Po oddzieleniu w rozdzielaczu oleju od warstwy nieoleistej, dodano doń 60 ml stężonego kwasu solnego (1,18) i mieszaninę ogrzewano do wrzenia w ciągu 1 godziny.

W czasie ogrzewania wypadł krystaliczny osad, który po ochłodzeniu wodą odsączono i przemyto izopropanolem. Przesącz zagęszczono do niewielkiej objętości, przy czym wypadła jeszcze niewielka ilość osadu, który przemyto izopropanolem i połączono z główną porcją. Otrzymany w ten sposób osad zadano 20%-wym roztworem wodorotlenku sodowego a powstały

olej wyekstrahowano eterem. Ekstrakt eterowy wysuszono i po usunięciu eteru olej poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Frakcja odebrana przy 96—99°C (0,15 mmHg) stanowi mono-p-chlorobenzalo-etylenodwuaminę (dla $C_9H_{13}N_2Cl$ — obliczono 15,2% N, znaleziono 15,1% N), główna zaś frakcja, zebrana przy 174—176°C (0,1 mm Hg) dała dwu-(p-chlorobenzalo)etylenodwuaminę (dla $C_{16}H_{18}N_2Cl_2$ — obliczono 9,1% N, znaleziono 9,1% N).

Przykład II. W sposobie jak wyżej, lecz przy użyciu zamiast mrówczanu sodowego równoważnej ilości mrówczanu potasowego, otrzymano wyniki analogiczne.

Przykład III. W sposobie jak w przykładzie II, lecz przy użyciu dwu (o-nitrobenzalo)etylenodwuaminy, dwupochoдную etylenodwuaminy wyodrębniono w postaci połączenia z aldehydem salicylowym o wzorze:



oraz monopochodną w postaci chlorowodoru o temperaturze topnienia — 216—217°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania N-mono i N, N' — dwupochoдных etylenodwuaminy przez redukcję zasad Schiff'a kwasem mrówkowym, znamienny tym, że proces prowadzi się w obecności katalizatorów zasadowych takich jak mrówczan sodowy, mrówczan potasowy, octan sodowy itp.

Polska Akademia Nauk
(Instytut Badań Jądrowych)

Zastępca: inż. K. Siennicki
rzecznik patentowy