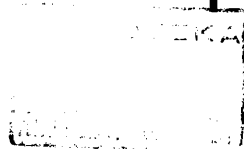


Warszawa, 18 stycznia 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C07c 87/46²



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 22419.

Kl. 12 q, 32/10.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wytwarzania czwartorzędowych związków amonowych.

Patent dodatkowy do patentu Nr 22362.

Zgłoszono 12 kwietnia 1934 r.

Udzielono 20 listopada 1935 r.

Pierwszeństwo: 13 kwietnia 1933 r. (Niemcy).

Najdłuższy czas trwania patentu do 9 listopada 1950 r.

Patent Nr 22362 dotyczy sposobu wytwarzania cennych pod względem technicznym związków amonowych. Sposób ten polega na tem, że zwykłemi metodami pracy wytwarza się takie związki aromatyczne, które z jednej strony zawierają czwartorzędową grupę aminową, związaną zapomocą reszty alifatycznej przez tlen, siarkę lub azot z pierścieniem aromatycznym, z drugiej zaś strony są podstawione nasyconą lub nienasyconą resztą alkylową lub cykloalkylową, aralkylową lub aryłową, związaną zapomocą tlenu, siarki lub azotu. Produkty, otrzymywane w ten sposób, wykazują do-

brą zdolność zwilżania i działanie antyseptyczne.

Przy dalszem opracowaniu wykryto, że cenne właściwości nowych czwartorzędowych związków amonowych spotyka się nietylko w związkach amonowych, zawierających powyżej scharakteryzowane ugrupowanie aromatyczne. Przeciwnie można to ugrupowanie aromatyczne związków amonowych zastąpić innemi grupami. Związki o takich samych właściwościach osiąga się, wytwarzając zwykłemi metodami pracy takie związki amonowe, które z jednej strony zawierają alifatyczną resztę

węglowodorową o wyższym ciężarze cząsteczkowym, ewentualnie podstawioną, z drugiej zaś strony zawierają co najmniej jedną resztę organiczną, zawierającą jedno lub większą liczbę wiązań podwójnych, alifatycznie związaną z azotem.

Związki według wynalazku niniejszego wytwarza się, np. działając na pierwszorzędowe, drugorzędowe lub trzeciorzędowe aminy, zawierające co najmniej jedną resztę organiczną, alifatycznie związaną z azotem i zawierającą jedno lub większą liczbę wiązań podwójnych, estrami ewentualnie podstawionych alkoholi alifatycznych o wyższym ciężarze cząsteczkowym. Szczególnie nadającymi się estrami tego rodzaju są estry kwasów chlorowcowodorowych i benzenosulfonowych. Naogół reakcję pomiędzy wzmiankowanymi uprzednio materiałami wyjściowymi skutecznia się przy ogrzewaniu, dodając w razie potrzeby rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika. Podstawione reszty alifatyczne o wyższym ciężarze cząsteczkowym można przy tej reakcji wytwarzać również stopniowo, zadając np. aminy, które obok reszty, zawierającej podwójne wiązania, posiadają resztę alifatyczną, zawierającą zdolny do wymiany podstawnik, alkoholami albo aminami pierwszorzędowymi lub drugorzędowymi. Takimi zdolnymi do wymiany podstawnikami są przede wszystkim atomy chlorowcowe. Z drugiej strony w aminach, które obok związanej alifatycznie reszty organicznej, zawierającej wiązania podwójne, posiadają resztę o pierwszorzędowej lub drugorzędowej grupie aminowej, hydroksylowej lub też sulfohydrylowej, można grupy te podstawić resztami alkyłowymi działaniem estrów alkoholi alifatycznych.

Z drugiej zaś strony aminy, które już zawierają jedną ewentualnie podstawioną resztę alifatyczną o wyższym ciężarze cząsteczkowym, można podstawić przy azocie organiczną resztą o alifatycznej grupie, za-

wierającą wiązania podwójne. W tym celu na aminy pierwszorzędowe, drugorzędowe lub trzeciorzędowe, zawierające już resztę alifatyczną o wyższym ciężarze cząsteczkowym, działa się estrami alkoholi, zawierających w cząsteczce jedno lub większą liczbę wiązań podwójnych. Najkorzystniejszymi estrami są w tym przypadku estry kwasu chlorowcowodorowego alkoholu benzyloвого, alylowego lub krotylowego.

Drugorzędowe lub trzeciorzędowe aminy, otrzymane w sposób wyżej podany, można przeprowadzić w sposób sam przez się znany w odpowiadające im związki czwartorzędowe, np. wprowadzając reszty alkyłowe.

Przykład I. 161 części wagowych dwuetylo-*n*-oktyloaminy zadaje się 126,5 części wagowych chlorku benzyloвого i mieszaninę reakcyjną ogrzewa, w ciągu 6 godzin do 100°C. Po ochłodzeniu rozdrabnia się powstałą masę krystaliczną, rozpuszcza i wykrystalizowuje z alkoholu. Otrzymany w ten sposób chlorek dwuetylo-benzylo-*n*-oktyloamonowy tworzy bezbarwne igły i jest łatworozpuszczalny w wodzie.

Przykład II. Do 240 części wagowych dwuetylo-dodecyloaminy dodaje się 126 części wagowych chlorku benzyloвого i mieszaninę ogrzewa w ciągu 12 godzin na kąpieli parowej. Po ochłodzeniu rozciera się powstałą masę krystaliczną, rozpuszcza i wykrystalizowuje z estru octowego. Chlorek dwuetylo-benzylo-dodecyloamonowy, otrzymany w ten sposób, tworzy bezbarwne igły o punkcie topnienia 110 — 111°C, łatworozpuszczalne w wodzie.

Przykład III. 300 części wagowych dwubutylo-dodecyloaminy ogrzewa się w naczyniu zamkniętym ze 120 częściami wagowymi bromku alylowego w ciągu 8 godzin mniej więcej do 90°C. Po ochłodzeniu powstałego syropowatego produktu reakcji rozpuszcza się go w wodzie i otrzymuje przezroczysty roztwór bromku alylo-dwubutylo-dodecyloamonowego.

Przykład IV. 126 części wagowych chlorku benzylowego ogrzewa się z 315 częściami wagowymi γ -dodekoksy- β -oksypropylo-dwuetylo-aminy (punkt wrzenia 181—184°C pod ciśnieniem 1 mm słupka rtęci) w ciągu 12 godzin do 100°C. Po dłuższym staniu wytworzona początkowo gęsta masa krystalizuje. Wodny roztwór wytworzonego chlorku dwuetylo-benzyl- γ -dodekoksy- β -oksy-propylo-amonowego tworzy ciecz klarowną.

Przykład V. 304 części wagowe dwuetylo-etylo-dodecylo-etyleno-dwuaminy, otrzymanej działaniem dodecylo-etylo-aminy na chlorek dwuetyloaminoetylowy, ogrzewa się ze 135 częściami wagowymi bromku krotylowego w ciągu 8 godzin w autoklawie do 90 — 100°C. Syrop, powstały w ten sposób, tworzy w wodzie roztwór klarowny bromku etylo-krotylo-dwuetyloaminoetylo-dodecylo-amonowego.

Przykład VI. 97 części wagowych dwualyloaminy ogrzewa się z 249 częściami wagowymi bromku dodecyloowego w ciągu 6 godzin w autoklawie do 120°C. Po ochłodzeniu wytworzony bromowodurek dwualylo-dodecyloaminowy odsąca się zapomocą pompy ssącej, przemywa benzenem i suszy w suszarce parowej. Z wodnego roztworu bromowodorku można otrzymać, przez działanie alkalkami żrącymi, wolną zasadę—dwualylo-dodecylo-aminę w postaci bezbarwnego oleju, który można destylować bez rozkładu w próżni. Działaniem chlorku benzylowego przeprowadza się wymienioną zasadę w chlorek benzyl- γ -dodecylo-dodecylo-amonowy.

Przykład VII. 185 części wagowych dodecyloaminy ogrzewa się ze 126,5 części wagowych chlorku benzylowego w ciągu 8 godzin w temperaturze 100°C. Produkt reakcji przerabia się w sposób uprzednio opisany. Chlorowodurek dodecylo-benzyl- γ -dodecyloaminy tworzy bezbarwną mączkę krystaliczną, otrzymywana zaś z niej zasada — ciemnożółty olej. Z jodkiem metylowym otrzy-

muje się z zasady tej jodek dodecylo-benzyl- γ -dodecyloaminy.

W sposób podobny można między innymi wytworzyć:

bromek dwuetylo-krotylo- α -dodekoksy- β -oksypropylo-amonowy,

chlorek oksyetylo-metylobenzyl- γ -dodecylo-amonowy,

chlorek etylo-cykloheksylo-alylo-dodecylo-amonowy.

Przykład VIII. 289 części wagowych metylo-benzyl- γ -dodecyloaminy zadaje się 109 częściami wagowymi bromku etylowego i ogrzewa około 10 godzin w naczyniu zamkniętym do 90°C. Po ochłodzeniu otrzymuje się bromek metylo-etylo-benzyl- γ -dodecyloaminy w postaci żółtawego, gęstego syropu, który po dłuższym staniu krzepnie na masę krystaliczną. Sól ta rozpuszcza się łatwo w wodzie zimnej i alkoholu.

W sposób podobny można wytworzyć z etylo-krotylododecyloaminy i jodku metylo- γ -dodecyloaminy; z metylo-dodekoksyetylo-benzyl- γ -dodecyloaminy i jodku etylowego otrzymuje się jodek metylo-etylo-dodekoksyetylo-benzyl- γ -dodecyloaminy.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania czwartorzędowych związków amonowych według patentu Nr 22362, znamienny tem, że na aminy pierwszorzędowe, drugorzędowe lub trzeciorzędowe, zawierające co najmniej jedną związaną alifatycznie z azotem resztę organiczną o jednym lub kilku wiązaniach podwójnych, działa się estrami alkoholi alifatycznych, ewentualnie podstawionych, o wyższym ciężarze cząsteczkowym, przy czem uzyskiwane ewentualnie w ten sposób aminy drugorzędowe lub trzeciorzędowe przemienia się w czwartorzędowe związki amonowe działaniem środków alkylujących lub aralkylujących.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że alifatyczną resztę węglowodorową o wyższym ciężarze cząsteczkowym wprowadza się stopniowo do aminy pierwszorzędowej, drugorzędowej lub trzeciorzędowej, zadając aminy pierwszorzędowe, drugorzędowe lub trzeciorzędowe, posiadające obok reszty organicznej, zawierającej wiązania podwójne, resztę alifatyczną, zawierającą wymienialny podstawnik, alkoholami albo aminami pierwszorzędowymi lub drugorzędowymi.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że alifatyczną resztę węglowodorową o wyższym ciężarze cząsteczkowym wprowadza się stopniowo do aminy pierwszorzędowej, drugorzędowej lub trzeciorzędowej, zadając aminy pierwszorzędowe, drugorzędowe lub trzeciorzędowe, posiadające obok związanej alifatycznie reszty organicznej, zawierającej wiązania podwójne, resztę o

jednej pierwszorzędowej lub drugorzędowej grupie aminowej, grupie hydroksylowej lub też grupie sulfohydrylowej, zdolnymi do reakcji estrami alkoholi alifatycznych.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że na aminy pierwszorzędowe, drugorzędowe lub trzeciorzędowe, zawierające resztę alifatyczną o wyższym ciężarze cząsteczkowym, działa się zdolnymi do reakcji estrami alkoholi, zawierających w cząsteczce jedno lub większą liczbę wiązań podwójnych, przyczem powstające ewentualnie wówczas aminy drugorzędowe lub trzeciorzędowe przetwarza się działaniem środków alkylujących lub aralkylujących w czwartorzędowe związki amonowe.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.