

Warszawa, 3 sierpnia 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



C07c 87/34

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21689.

Kl. 12 q, 32/01.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel
(Bazylea, Szwajcaria).

Sposób wytwarzania amin cyklicznych.

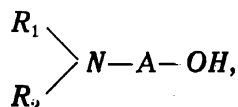
Zgłoszono 21 listopada 1934 r.

Udzielono 22 czerwca 1935 r.

Pierwszeństwo: 25 listopada 1933 r. dla zastrz. 1; 30 czerwca 1934 r. dla zastrz. 2 (Szwajcaria).

Wielocząonowe aminy cykliczne można było wytwarzać dotychczas w ograniczonym zakresie ze związków alifatycznych przez zamknięcie pierścienia. Próba, dokonana przez Müller'a i Bleier'a (Monatshefte für Chemie, 56, 1930, str. 391), wykazała, że heptametylenoiminę otrzymuje się tylko z zupełnie nieznaczną wydajnością. Wytwarzanie amin cyklicznych o dowolnej wielkości pierścienia przez redukcję tioizoksymu, dającego się otrzymać z ketonów pierścieniowych, już opisano (Helvetica Chimica Acta, tom 16, 1933, str. 1323). Niema zaś sposobu, który byłby niezależny od dostępności odnośnego ketonu cyklicznego. Tego

rodzaju drogę znaleziono obecnie, gdyż okazało się, że zdolne do reakcji estry alkoholów aminowych o wzorze ogólnym:



w którym A oznacza podstawione lub niepodstawione łańcuchy węglowodorowe, które mogą być przerwane również innymi atomami, jak tlenem lub siarką, a R_1 i R_2 oznaczają wodór lub inne dowolne reszty węglowodorowe, przechodzą w razie ogrzewania, po rozpuszczeniu jednorodnie w or-

ganicznym względnie wodnoorganicznym rozpuszczalniku, najkorzystniej przy zastosowaniu znacznego rozcieńczenia, ewentualnie w obecności czynników alkalicznych, w aminy cykliczne, zamykając pierścień.

Jako zdolne do reakcji estry alkoholów aminowych należy uważać np. estry kwasów chlorowcowodorowych lub arylosulfonowych.

Przykład I. Chlorowodorek 1-bromo-15-amino-pentadekanu, zawieszony w eterze, zadaje się, ochładzając i mieszając, jedną cząsteczką rozcieńczonego wodnego ługu sodowego. Otrzymany w ten sposób roztwór eterowy wolnej aminy suszy się i rozcieńcza dostatecznie eterem, a następnie gotuje pod chłodnicą zwrotną dopóty, aż nastąpi całkowite przekształcenie się na bromowodorek cyklo-penta-dekanometylenoiminy. Można to rozpoznać po tem, że nie występuje już dalsze zwiększanie się wytworzonego osadu. Cyklopentadekametylenoimina, uwolniona od soli, wydzielonej przez dodanie nadmiaru ługu wodnego, wrze w temperaturze mniej więcej 120°C (pod ciśnieniem 0,1 mm) i topnieje po przekrystalizowaniu z wodnego acetonu w temperaturze 48 — 49°C. Produkt ten jest identyczny z zasadą, otrzymaną przez redukcję cyklo-pentadekanono-tio-izoksymu.

Przykład II. Chlorowodorek 1-bromo-8-amino-oktanu traktuje się w sposób, opisany w przykładzie I, z tą tylko różnicą, że zamiast eteru stosuje się benzen i roztwór benzenowy bromo-aminy ogrzewa się w temperaturze 40 — 50°C do ukończenia cyklizacji. Otrzymana cyklo-oktametyleno-imina wrze w temperaturze 70°C (pod ciśnieniem 20 mm) i daje pikrynian, topniejący w temperaturze 148 — 149°C. Imina ta jest identyczna z zasadą, otrzymaną przez redukcję cyklo-oktanono-tio-izoksymu.

Przykład III. Proces wykonywa się w sposób, opisany w przykładzie I, z tą tylko różnicą, że zamiast eteru zwykłego stosuje się eter naftowy.

Przykład IV. 10 g chlorowodoru 1-bromo-15-amino-pentadekanu gotuje się w mniej więcej 3 litrach alkoholu butylowego z 50 cm³ normalnego ługu sodowego (2 cząsteczki) w ciągu kilku godzin. W celu przeróbki można produkt reakcji zakwaszyć kwasem solnym i roztwór chlorowodoru odparować. Wyosobnianie czystej aminy uskutecznia się według przykładu I.

Przykład V. Proces wykonywa się według przykładu I, z tą jednak różnicą, że stosuje się eter butylowy i roztwór wyjściowej bromo-aminy gotuje w tym rozpuszczalniku do ukończenia przekształcenia. Przeróbkę dalszą prowadzi się według przykładu I.

Przykład VI. 10 g chlorowodoru 1-bromo-15-amino-pentadekanu gotuje się do całkowitego przekształcenia w dużym nadmiarze wodnego roztworu benzoesu sodowego lub innej organicznej soli hydrotropowej, dodając 50 cm³ normalnego ługu sodowego, i przerabia dalej według przykładu IV.

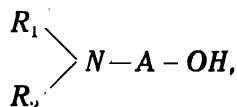
Przykład VII. 10 g chlorowodoru 1-bromo-15-amino-pentadekanu w mniej więcej 3 litrach alkoholu metylowego albo etylowego zadaje się 50 cm³ normalnego ługu sodowego. Roztwór reakcyjny utrzymuje się w ciągu kilku dni w temperaturze mniej więcej 50°C, poczem zakwasza się go kwasem solnym i roztwór chlorowodoru odparowuje. Wyosobnianie cyklicznej aminy uskutecznia się według przykładu I.

Przykład VIII. 5 g chlorowodoru 1-bromo-16-amino-heksadekanu rozpuszcza się w 1,22 litrów alkoholu butylowego i zadaje 45 cm³ normalnego ługu sodowego. Nieznaczne ilości substancji nierozpuszczonej odsacza się, poczem roztwór ogrzewa się w ciągu 12 godzin prawie w temperaturze wrzenia (na kąpeli olejowej o 120°C). Skoro nastąpi podwojenie się stężenia jonów bromowych (ustalone przez miareczkowanie), roztwór zakwasza się bromowodem i odparowuje w próżni do sucha. Pozo-

stałość zadaje się substancją alkaliczną, wyciąga eterem i otrzymaną w ten sposób zasadę destyluje w próżni. Punkt wrzenia produktu wynosi mniej więcej 126°C (pod ciśnieniem 0,2 mm); punkt topnienia — mniej więcej 59°C.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania amin cyklicznych, znamienny tem, że jednorodny, najkorzystniej mocno rozcieńczony roztwór zdolnych do reakcji estrów alkoholów aminowych o wzorze ogólnym



w którym litera A oznacza podstawione lub niepodstawione łańcuchy węglowodorowe, które mogą być przerwane również innymi atomami, jak tlenem lub siarką, a litery R_1 i R_2 oznaczają wodór lub inne dowolne reszty węglowodorowe, ogrzewa się, ewentualnie w obecności czynników alkalicznych, w rozpuszczalniku organicznym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że zamiast rozpuszczalników czysto organicznych stosuje się rozpuszczalniki organiczne, rozcieńczone wodą.

Gesellschaft
für Chemische Industrie
in Basel.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.