

20 grudnia 1928 r.

2

URZĄD PATENTOWY



CO7c 91/12

BIBLIOTEKA

Urząd Patentowy
Polski

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 9287.

Kl. 12 q 32.

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

Sposób otrzymywania niesymetrycznie podstawionych 1. 3 - dwuamino - 2 - propanoli.

Zgłoszono 1 sierpnia 1927 r.

Udzielono 31 sierpnia 1928 r.

Pierwszeństwo: 3 sierpnia 1926 r. (Niemcy).

Podstawione symetrycznie przy obu atomach azotu 1,3-dwuamino-2-propanole, znane są oddawna, gdyż otrzymuje się je działaniem zasad na dwuchlorhydrynę lub epichlorhydrynę. Dzięki swej dostępności związki te znalazły zastosowanie w przemyśle jako materiały wyjściowe przy otrzymywaniu cennych substancji leczniczych, natomiast brak jest dotychczas dających się z łatwością przeprowadzić syntez 1,3-dwuamino-2-propanoli, niesymetrycznie podstawionych.

Obecnie wykryto, że opisane w literaturze częściowo i tylko niedostatecznie, i zupełnie niezbadane α -trzeciorzędowe-aminoepichlorhydryny można z łatwością otrzymać w pewnych warunkach z epichlorhydryny i zasad drugorzędowych, i przez

zadanie amonjakiem, aminą pierwszorzędową lub drugorzędową przeprowadzić w podstawione niejednakowo przy obu atomach azotu 1,3-dwuamino-2-propanole. W ten sposób można otrzymać związki, których jedna grupa aminowa jest trzeciorzędowa, druga zaś bądź jest trzeciorzędowa odmienna, bądź drugorzędowa, bądź pierwszorzędowa. Niesymetrycznie podstawione 1,3-dwuamino-2-propanole służą jako produkty pośrednie do otrzymywania środków leczniczych.

Przykład I. 1-amino-3-dwuetyloamino-2-propanol. α -dwuetyloaminoepihydryna: 463 części wagowych epichlorhydryny, 10 cz. wody i 360 cz. wag. dwuetyloaminy ochładzając miesza się razem. Powoli mieszanina ogrzewa się sama przez się, czemu

przeciwdziała się zapomocą ochładzania, utrzymując temperaturę mieszaniny w granicach 28°—30°C. Po upływie mniej więcej dwóch godzin, skoro wydzielanie się ciepła już ustaje, mieszaninę ogrzewa się z zewnątrz w ciągu dalszych 2 do 3 godzin, utrzymując temperaturę w granicach 28°—30°. Produkt reakcji wykłóca się następnie z 500 częściami objętościowymi 20%-ego roztworu węgla potasowego, a po oddzieleniu tego ostatniego wykłóca ponadto w ciągu 45 do 60 minut z 600 cz. obj. 40° ługu sodowego, przyczem wydziela się sól kuchenna, mieszanina ogrzewa się nieznacznie sama przez się. Warstwę w postaci cieczy ruchliwej, składającą się obecnie z surowej dwuetylo-aminoepihydryny, oddziela się od roztworu soli, wykłóca przez czas krótki nieznaczną ilością 50%-ego ługu potasowego i po oddzieleniu tegoż destyluje w próżni.

Zbiera się frakcję przechodzącą przy 8 mm w granicach 40—50°C. Punkt wrzenia przy 760 mm wynosi 155—159°C. Produkt otrzymany jest to ciecz bardzo ruchliwa, bezbarwna, o silnym zapachu zasadowym, która miesza się z wodą i którą można od tej ostatniej oddzielić ponownie zapomocą ługu sodowego. Przy dłuższem przechowywaniu ciecz zmienia się, wydzielając się w postaci oleju gęstego. 66 cz. wag. dwuetyloaminoepihydryny ogrzewa się szybko do 100° wraz z 850 cz. wag. 20%-ego roztworu amonjaku w alkoholu metylowym i w tej temperaturze utrzymuje w ciągu 30 minut. Po ochłodzeniu i oddestylowaniu alkoholu metylowego pod ciśnieniem zwykłym frakcjonuje się pod ciśnieniem zmniejszonym; główna frakcja przechodzi pod ciśnieniem 30 mm w granicach 120—130°C. 1-amino-3-dwuetyloamina-2-propanol wrze przy 760 mm w temperaturze 223°C; jest to olej bezbarwny o słabym zapachu zasadowym, dający się mieszać z wodą, przyczem tworzy się wódzian, dający się mieszać z eterem; z roz-

tworu wodnego daje się on wysolić węglanem potasowym.

Przykład II. 1-etyloamino-3-dwuetyloamino-2-propanol. 130 cz. wag. dwuetyloaminoepihydryny ogrzewa się w temperaturze 120—130°C w kolbie w ciągu godziny. Po ochłodzeniu otrzymaną ciecz frakcjonuje się początkowo pod ciśnieniem zwykłym, później — pod zmniejszonym. Przy 6 mm ciśnienia przechodzi frakcja wrząca w granicach 100—120°. Pod ciśnieniem zwykłym produkt wrze w temperaturze 230—232°. Jest to olej bezbarwny o słabym zapachu.

Przykład III. 1-amino-3-piperydino-2-propanol. Piperydinoepihydryna. Do 100 cz. wag. epichlorhydryny mieszając i chłodząc odpowiednio wkrapla się w temperaturze 28—30° 98 cz. wag. piperydyny. Ciepło reakcji jest dość znaczne. Po upływie 1½ godziny wydzielanie się ciepła ustaje całkowicie. Mieszaninę pozostawia się w spokoju w ciągu 3 godzin, poczem wykłóca jednorazowo z 20%-ym roztworem węgla potasowego, a następnie w ciągu godziny z 40° ługiem sodowym. Bardzo płynną warstwę olejową oddziela się, suszy nad wodorotlenkiem potasowym i destyluje w próżni. Punkt wrzenia przy 8 mm 72—77°. 100 cz. wag. piperydinoepihydryny ogrzewa się w kolbie do 100° z 280 cz. wag. amonjaku, rozpuszczonego w 1500 cz. wag. alkoholu metylowego, i w temperaturze tej utrzymuje w ciągu 30 minut. Zapomocą frakcjonowania otrzymuje się 1-amino-3-piperydino-2-propanol jako ciecz bezbarwną, pachnącą słabo, wrzącą przy 29 mm w temperaturze 148—150°. Ciecz ta krzepnie całkowicie na masę krystaliczną.

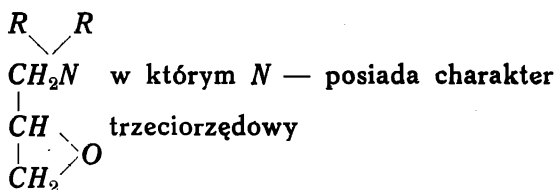
Przykład IV. 1-amino-3-(fenylo-metyloamino)-2-propanol α -fenylo-metyloaminoepihydryna. 318 cz. wag. jednometyloaniliny, 300 cz. wag. alkoholu metylowego, 300 cz. wag. epichlorhydryny słabo ogrzewa się w kolbie pod chłodnicą zwrotną na

łaźni wodnej. Ciecz wkrótce wrze i po usunięciu źródła ciepła wrze dalej około 1 godziny. Następnie mieszaninę gotuje się pod chłodnicą zwrotną jeszcze w ciągu 6 godzin, po upływie których cała ilość epichlorhydriny ulega przekształceniu, jak to wskazuje próba, dająca z rozcieńczonym kwasem siarkowym roztwór przezroczysty. Po oddestylowaniu alkoholu metylowego w próżni w temperaturze 60°, pozostałość miesza się z 450 częściami objętościowymi 40° ługu sodowego w ciągu 2 godzin, oddziela olej, wyklóca jednorazowo z 50% - ym ługiem potasowym i destyluje w próżni. Punkt wrzenia przy 8 mm 132—135° i przy 30 mm 160—162°. Otrzymany produkt jest to olej o zapachu słabym, przypominającym zapach dwumetyloaniliny, prawie bezbarwny, rozpuszczający się nieznacznie w wodzie. 135 cz. wag. fenylo-metyloaminoepihydryny i roztwór 250 cz. wag. amonjaku w 1500 cz. wag. alkoholu metylowego ogrzewa się w kolbie do 100° i temperaturę tę utrzymuje w ciągu 2 godzin. Wydzielony zapomocą frakcjonowania produkt jest olejem gęstym, słabo żół-

tawym, wrzącym przy 30 mm w temperaturze 205—210°, który po dłuższym stanie krzepnie na bezbarwną masę krystaliczną. Punkt topliwości 71°.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania niesymetrycznie przy N podstawionych 1.3-dwuamino-2-propanoli, znamienny tem, że na α-trzeciorzędową-amino-epihydrynę, o wzorze



działa się zasadą drugo- względnie pierwszorzędową, względnie amonjakiem.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft
Zastępca: K. Czempiński,
rzecznik patentowy.