

Warszawa, 30 października 1933 r.

URZĄD PATENTOWY



CO7C 87/24  
2

## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

# OPIS PATENTOWY

Nr 18648.

Kl. 12 o, 19/03.

Knoll A. G. Chemische Fabriken  
(Ludwigshafen n. R., Niemcy)  
i Wilfrid Klavehn  
(Mannheim, Niemcy).

### Sposób wytwarzania nienasyconych amin.

Zgłoszono 9 maja 1932 r.

Udzielono 20 czerwca 1933 r.

Pierwszeństwo: 1 lipca 1931 r. (Niemcy).

Dla usunięcia stanu kurczowego stosowano w lecznictwie dotychczas przeważnie papawerynę lub jej pochodne. Związki te o dość zawiłej budowie należą pod względem chemicznym do szeregu izochinoliny.

Obecnie stwierdzono, iż w szeregu alifatycznych nienasyconych amin znajduje się grupa związków o prostej budowie, o własnościach przeciwkurczowych, podobnie działających jak papaweryna. Na podstawie niżej podanego sposobu wytwarzania tych związków można przyjąć, iż są to pochodne  $\Delta$  2-6-amino-2-metyloheptenu.

Niniejszy wynalazek dotyczy sposobu

wytwarzania tych środków przez reakcję  $\Delta$  2-2-metylohepten-6-onu z pierwszorzędnymi aminami i następną redukcją produktu przyłączenia. Obie powyższe reakcje można również przeprowadzić w jednym toku pracy. Nowe zasady, przeważnie bezbarwne lekkopłynne oleje o charakterystycznym zapachu, można otrzymać w stanie bardzo czystym z dobrą wydajnością. Z organicznymi kwasami, jak np. kwasem winowym, cytrynowym, kamforowym, barbiturowym lub ich pochodnymi, dają powyższe zasady świetnie krystalizujące związki.

Przykład I. 50,4 g  $\Delta$  2-2-metylohepten-

6-onu, rozpuszczone w 120 cm<sup>3</sup> alkoholu zadaje się 55 g wodnego 30% roztworu metyloaminy i w przeciągu 1 godziny dodaje do 32 g aktywowanego glinu i 200 cm<sup>3</sup> 50% alkoholu, mieszając i ewentualnie chłodząc. Po skończonej reakcji zadaje się produkt rozcieńczonym kwasem mineralnym, oddestylowuje alkohol i w końcu dla usunięcia niezasadowych składników traktuje parą wodną. Po zadaniu alkalkiami wytrąca się nienasycona zasada, którą oddestylowuje się przy pomocy pary wodnej.

Δ 2-2-metylo-6-metylaminohepten wrze w temperaturze od 176° do 178°C. Pikrynian tej zasady krystalizuje z wody w jasno-żółtych blaszkach o punkcie topnienia 70°, produkt działania mocznika na tę zasadę o wzorze  $\text{C}_8\text{H}_{15} \text{CH}_3 \text{N.CO.NH}_2$  krystalizuje z wody w pryzmach o punkcie topnienia 85°, pochodna fenyłowa  $\text{C}_8\text{H}_{15} \text{CH}_3 \text{N.CO.NH.C}_6\text{H}_5$  z rozcieńczonego alkoholu w igłach o punkcie topnienia 84,5°. Wydajność 90 do 95% teoretycznej.

Przykład II. 50,4 Δ 2-2-metylohepten-6-onu, rozpuszczonego w 150 cm<sup>3</sup> eteru zadaje się roztworem 15 g metyloaminy w 250 cm<sup>3</sup> eteru. Przy nieznacznym ogrzaniu następuje kondensacja. Roztwór eterowy suszy się potażem, zagęszcza i pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Punkt topliwości utworzonego Δ 2-6-N-dehydrometyloamino-2-metyloheptenu leży przy 65°–67°C, przy ciśnieniu równym 8 mm. Rozcieńczone kwasy rozkładają zasadę na składniki. 41,7 g otrzymanego związku rozpuszcza się w 300 cm<sup>3</sup> eteru, zadaje 30 g aktywowanego glinu i z dodatkiem 40 g wody poddaje reakcji. Przeróbka następuje znany sposób. Wydajność Δ 2-6-metyloamino-2-metyloheptenu jest prawie ilościowa.

Przykład III. Roztwór 50,4 g Δ 2-2-metylohepten-6-onu oraz 62 g 30% metyloaminy w 200 cm<sup>3</sup> metanolu zadaje się 75 g

kwasu siarkawego w 350 cm<sup>3</sup> metanolu i 200 cm<sup>3</sup> wody. Po dodaniu 80 g pyłu cynkowego ogrzewa się z chłodnicą zwrotną do wrzenia. Po 2–3 godzinach sący się i przesącz zagęszcza pod zmniejszonym ciśnieniem; niezasadowe składniki wytrąsa się eterem albo benzenem. Po dodaniu alkalkiów wydziela się Δ 2-6-metyloamino-2-metylohepten. Wydajność 65–70% teoretycznej.

Przykład IV. 50,4 Δ 2-2-metylohepten-6-onu i 62 g 30% roztworu metyloaminy rozpuszcza się z dodatkiem małej ilości alkoholu w 250 cm<sup>3</sup> i w ciągu 2 godzin traktuje 46 g sodu z dodatkiem ogólnej ilości wody 100 cm<sup>3</sup>. Redukcja odbywa się przy mieszaniu z użyciem chłodnicy zwrotnej. Przeróbka następuje znany sposób. Wydajność 35–45% teoretycznej.

Przykład V. 31,5 g Δ 2-2-metylohepten-6-onu i 8,5 g metyloaminy w 150 cm<sup>3</sup> 50% alkoholu miesza się z roztworem wodnym, zawierającym w 200 cm<sup>3</sup> wody 70 g chlorowodoru metyloaminy, i poddaje redukcji elektrolitycznej. Przy użyciu katody ołowianej stosuje się gęstość prądu 3 Amp/100 cm<sup>2</sup> i napięcie 7–8 Volt. Jako płyn anodowy stosuje się nasycony roztwór sody. Wydajność 30–40% wydajności teoretycznej.

Przykład VI. 37,8 g Δ 2-2-metylohepten-6-onu w 250 cm<sup>3</sup> poddaje się katalitycznej redukcji w obecności 12 g metyloaminy w 100 cm<sup>3</sup> 1% koloidalnego roztworu platyny. Po pobraniu obliczonej ilości wodoru, co następuje dosyć powoli, przerywa się uwodornianie i produkt reakcji przerabia znany sposób. Wydajność — 60% teoretycznej.

Przykład VII. 63 g Δ 2-2-metylohepten-6-onu oraz 18 g metyloaminy, rozpuszczonej w 500 cm<sup>3</sup> alkoholu, poddaje się katalitycznemu uwodornianiu w obecności wodoru i 20 g katalizatora nikłowego pod ciśnieniem 40 atm przy temperaturze 70°–80°C. Po kilku godzinach redukcja jest

skończona. Przeróbka odbywa się znanym sposobem. Wydajność 75÷85% teoretycznej.

Przykład VIII. 50,4 g  $\Delta$  2-2-metylohepten-6-onu redukuje się w obecności 20 g etyloaminy w 125 cm<sup>3</sup> 70% alkoholu i 500 cm<sup>3</sup> eteru z 30 g aktywowanego glinu. Po skończonej redukcji sący się i przerabia znanym sposobem.

$\Delta$  2-6-etyloamino-2-metylohepten przedstawia bezbarwny olej o przyjemnym słabo zasadowym zapachu i wrze pod ciśnieniem 6 mm przy 66<sup>0</sup>÷68<sup>0</sup>C. Wydajność — prawie ilościowa.

Przykład IX. 63,0 g  $\Delta$  2-2-metylohepten-6-onu, rozpuszczone w 750 cm<sup>3</sup> eteru, zadaje się 65 g benzyloaminy i 50 g aktywowanego glinu. W ciągu 1 godziny dodaje się 50 g wody. Przeróbka odbywa się, jak w przykładzie VIII. Przy destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się, jako przedgón, niezmienną benzyloaminę.  $\Delta$  2-6-benzyloamino-2-metylohepten wrze pod ciśnieniem 14 mm przy 161<sup>0</sup>÷

163<sup>0</sup>. Chlorowodorek krystalizuje z mieszaniny alkoholu i eteru w rombowych blaszkach o punkcie topnienia 111<sup>0</sup>C. Wydajność — 60% teoretycznej.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania nienasyconych amin, znamienny tem, że  $\Delta$  2-2-metylohepten-6-on kondensuje się z pierwszorzędnymi aminami, a następnie działa nań środkami redukującymi.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że kondensację  $\Delta$  2-2-metylohepten-6-onu z pierwszorzędnymi aminami oraz redukcję przeprowadza się w jednym toku pracy.

Knoll A. G. Chemische  
Fabriken.

Wilfrid Klavehn.

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