

URZĄD PATENTOWY

CO7c 103/32



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18174.

Kl. 12 o, 16.

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

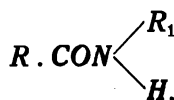
Sposób wytwarzania zasadowo podstawionych amidów kwasów karbonowych.

Zgłoszono 22 kwietnia 1931 r.

Udzielono 24 marca 1933 r.

Pierwszeństwo: 9 maja 1930 r. (Szwajcaria).

Zasadowo podstawione amidy kwasów karbonowych otrzymywano dotychczas za pomocą reakcji podwójnej wymiany między kwasami karbonowymi, względnie ich pochodnymi, i wieloaminami, które zawierają co najmniej jedną grupę aminową trzeciorzędą i jedną pierwszorzędą lub drugorzędą. Otrzymywanie wieloamin tylko częściowo podstawionych przy azocie jest przeważnie kłopotliwe. Stwierdzono, że zasadowo podstawione amidy kwasów karbonowych można wytwarzać korzystniej, działając zdolniami do reakcji estrami aminoalkoholów na pochodne metalowe amidów kwasów karbonowych o wzorze:



w którym R i R_1 mogą oznaczać wodór lub dowolną resztę alifatyczną, cykliczną lub cykliczno-alifatyczną, względnie ich produkty podstawienia, przyczem R_1 może również oznaczać grupę acylową.

Jako estry aminoalkoholi mogą znaleźć zastosowanie estry kwasów chlorowcowodorowych, arylosulfonowych i t. d. Związki metalowe amidów kwasów karbonowych otrzymuje się zapomocą reakcji podwójnej wymiany między amidami kwasów

i zdolnemi do reakcji metalami lub ich amidami, wodorotlenkami lub alkoholami.

Przykład I. 30 części amidu kwasu stearynowego ogrzewa się w 200 częściach toluenu z 4 częściami amidu sodowego do chwili ukończenia wydzielania się amonjaku, poczem dodaje się 11 części chloroetylodwumetyloaminy i ogrzewa dalej. Po ukończeniu reakcji oddestylowuje się toluen i pozostałość rozpuszcza w eterze. Roztwór odsącza się od utworzonej soli kuchennej i odparowuje eter. Stearylo-dwumetylodwuamid etylenowy można oczyścić zapomocą krystalizacji z acetonu. Tworzy on kryształy o p. topl. 71° .

Przykład II. 4,6 części sodu rozpuszcza się w alkoholu. Po dodaniu 39 części benzoanilidu alkohol oddestylowuje się całkowicie, poczem zadaje toluenem i 27 częściami chloroetylodwumetyloaminy i ogrzewa na kąpieli olejowej. Po ukończeniu reakcji nową zasadę wyciąga się rozcieńczonym kwasem solnym, roztwór wodny zadaje roztworem nadchloranu potasowego, poczem wytrąca się nadchloran benzoylo-*N*-fenylo-*N*-dwumetyloamino-etylo-amidu w postaci bezbarwnych kryształów o p. topl. $123^{\circ} - 125^{\circ}$. Wolna zasada tworzy żółtawy olej o punkcie wrzenia $149^{\circ} - 151^{\circ}\text{C}$ przy ciśnieniu odpowiadającym słupkowi rtęci 0,1 mm.

Przykład III. 12,4 części amidu kwasu 2-fenylo-4-chinolinokarbonowego traktuje się kolejno 2,8 częściami amidu potasowego i 7 częściami chloroetylodwumetyloaminy według przykładu I i przerabia dalej w sposób podobny. Dwumetylo-2-fenylo-4-chinolinokarbonylo-dwuamid etylenowy przekrystalizowuje się z alkoholu. Topi się, wydzielając wodę, w temperaturze około 75° .

Przykład IV. 4,5 części amidu kwasu 2-*n*-butylo-oksy-4-chinolinokarbonowego (bezbarwne kryształy o p. topl. $160^{\circ} - 161^{\circ}$, otrzymane z amidu kwasu 2-chloro-4-chinolinowego i roztworu sodu w alkoho-

lu butylowym) ogrzewa się według przykładu I kolejno z 0,8 częściami amidu sodowego i 2,5 częściami chloro-etylo-dwumetyloaminy. Następnie zasadę wyciąga się rozcieńczonym kwasem, wytrąca z roztworu wodnego sodą i odsącza. Dwumetylo-2-*n*-butylooksy-4-chinolinokarbonylo - dwuamid etylenowy przekrystalizowuje się z eteru naftowego; topi się on w temperaturze 65° .

Przykład V. 8,9 części anilidu kwasu 2-etoksy-4-chinolinokarbonowego (bezbarwne kryształy o p. topl. $180^{\circ} - 181^{\circ}$, otrzymane z anilidu kwasu 2-chloro-4-chinolinokarbonowego i etylanu sodu) i 1,2 części amidu sodowego ogrzewa się w ksylenie do całkowitego ustania odszczepiania się amonjaku, poczem zadaje 4,1 częściami chloroetylodwumetyloaminy. Przemywa się wodą i oddestylowuje rozpuszczalnik. Pozostałość rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie i roztwór przesącza, poczem zasadę wytrąca sodą i rozpuszcza w eterze. Po odpędzeniu rozpuszczalnika pozostaje *N*-fenylo-*N*-dwumetyloaminoetyloamid kwasu 2-etoksy-4-chinolinokarbonowego w postaci żółtawego oleju o punkcie wrzenia $205^{\circ} - 210^{\circ}$ pod ciśnieniem 0,5 mm. Trudnorozpuszczalny w wodzie nadchloran tej zasady topi się w temperaturze $160^{\circ} - 162^{\circ}$.

Przykład VI. 8,3 części bezylamidu kwasu 2-etoksy-4-chinolinokarbonowego traktuje się według przykładu V 1,4 częściami amidu sodowego i 3,7 częściami chloroetylodwumetyloaminy. *N*-benzylo-*N*-dwumetyloaminoetyloamid kwasu 2-etoksy-4-chinolinokarbonowego tworzy wysokowrzący żółtawy olej, trudnorozpuszczalny w wodzie, lecz łatworozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych i kwasach.

Przykład VII. 22,5 części dwubenzamidu zadaje się, ogrzewając, 2,5 częściami drobnorozdzielonego sodu w roztworze ksylenu. Po ochłodzeniu dodaje się do tego stopniowo 25 części jodoetylodwumetyloaminy, poczem ogrzewa do chwili ukończe-

nia wydzielania się jodku sodowego. Zasadę następnie wyciąga się rozcieńczonym kwasem, osadza ponownie sodą i wyciąga eterem. Po odpędzeniu rozpuszczalnika pozostaje dwubenzoylo-dwuetylo-dwuamid etylenowy jako bezbarwny olej, który tworzy trudnorozpuszczalny w wodzie azotan o punkcie topliwości 160°.

Jodoetylodwuetyloamina jest bezbarwnym olejem. Jej jodowodorek o punkcie topliwości 140° tworzy się np. przy gotowa-

niu chlorowodoru chloroetylodwuetyloaminy z jodkiem sodowym w alkoholu.

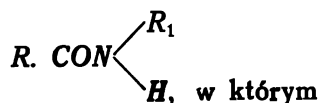
Przykład VIII. 4,5 części amidu kwasu 2-n-butylo-oksy-4-chinolinokarbonowego ogrzewa się razem z 0,8 częściami amidu sodowego w toluenie. Po ustaniu wydzielania się amonjaku dodaje się, ogrzewając dalej, 3,6 części bromoetylodwuetyloaminy. Przeróbkę produktu pdwójnej wymiany prowadzi się w sposób podany w przykładzie IV.

Według takiego samego sposobu otrzymuje się np.

Stearylo-dwuetylodwuamid etylenowy	o p. topl. 67°
Oleylo-dwuetylodwuamid etylenowy	o p. wrz. _{0'08} 190°
Trójetylo-2-etoksy-4-chinolino - karbonylo-dwuamid etylenowy	o p. wrz. _{0'02} 158°+160°
β-piperydino-N-etyloamid kwasu 2-n-butylooksy-4-chinolinokarbonowego	o p. topl. 93°
Bis (dwuetyloamino-etylo)-amid kwasu 2-etoksy-4-chinolinokarbonowego	o p. wrz. _{0'01} 165°
Dwuetylo-2-etoksy-6-bromo - 4 - chinolino-karbonylo-dwuamid etylenowy	o p. topl. 106°
Dwuetylo-2-etoksy - 4 - chinolinokarbonylo-dwuamid-β-propylenowy	o p. topl. 69°
Dwuetylo - 2 - etoksy - 4 - chinolinokarbonylodwuamid pięciometylenowy	o p. topl. 74°
β-piperydino-N-etyloamid kwasu 3-pirydynokarbonowego,	p. topl. bromowodoru 182°+183°
Dwuetylo-9-akrydynokarbonylo-dwuamid etylenowy	o p. topl. 105°+106°
Benzoylo-dwuetylo-dwuamid etylenowy	o p. wrz. _{0'05} 124°+126°
Acetylo-dwuetylo-dwuamid etylenowy	o p. wrz. ₁₂ 137°+138°

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania zasadowo podstawionych amidów kwasów karbonowych, znamienny tem, że na estry aminoalkoholów z kwasami chlorowcowodorowymi działa się pochodniami metalowemi amidów kwasów karbonowych o wzorze



R oznacza wodór lub dowolne alifatyczne, cykliczne lub cykliczno-alifatyczne reszty albo ich produkty podstawienia, R₁ — te same grupy lub grupę acylową.

Gesellschaft für Chemische
Industrie in Basel.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.