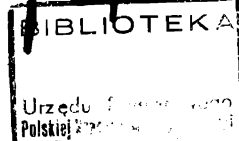


URZĄD PATENTOWY



COZC. 123/



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 32891

Kl. 12 q, 1/01

Ciba Société Anonyme
(Bazyleja, Szwajcaria)

Sposób wytwarzania amidyn aminokwasów

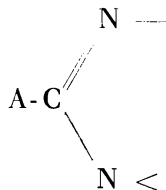
Zg  szono 8 maja 1939 r.

Udzielono 25 kwietnia 1944 r.

Pierwszeństwo: 11 maja 1938 (Szwajcaria)

Wykryto, że można otrzymywa   nowe amidyny, jeżeli zdolne do reakcji estry oksyalkyloamidyn wprowadza   w reakcj   z aminami.

Tak otrzymywane związki można wyrazi   następującym wzorem budowy:



w którym litera A oznacza reszt   aminoalkylow   dowolnie podstawioną przy atomie azotu. Amidyny otrzymywane sposobem według wynalazku niniejszego mogą być otwarte albo pier  ścieniowe.

W tym ostatnim przypadku oba azoty

amidynowe są ze sobą po  czone   a  cchem alkilenowym, jak np. w pier  ścieniu imidazolinowym albo w pier  ścieniu czterohydropirymidynowym.

Z pośród zdolnych do reakcji estrów oksyalkyloamidyn, nadających się jako ma-

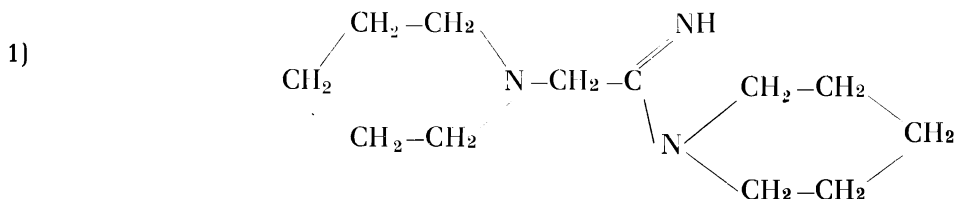
teriały wyjściowe, stosuje się przede wszystkim estry mocnych kwasów organicznych i nieorganicznych, np. kwasów chlorowodorowych, a także kwasów alkylo- i arylosulfonowych. Amidyny te można otrzymywać przez reakcję amin z odpowiednimi pochodnymi kwasów karboowych, np. imidoeterami.

Do reakcji odpowiednie są dowolne przedstawione pierwszo- albo drugorzędowe aminy, np. amoniak, nasycone i nienasycone alkyloaminy, alkylenodwuaminy, alkanoloaminy, aralkyloaminy, aromatyczne albo heterocykliczne aminy, jak aniliny, naftyloaminy, aminopirydyny, aminochinoliny, aminobenzotioazole itd. Można jednak również stosować aminy, w których atom

azotu jest związany w pierścieniu, jak np. w piperydynie.

Amidyny otrzymywane sposobem według wynalazku mogą znaleźć zastosowanie w lecznictwie.

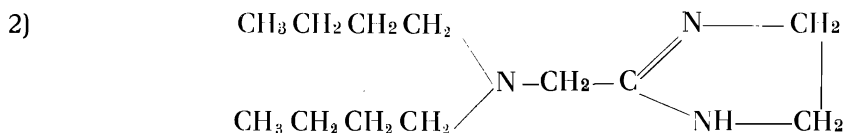
Przykład I. 19,7 części chlorowodoru chloroacetopiperydynamidyny (wytworzonego z chlorowodoru chloroacetoimidoeteru i piperydyny) oraz 8,5 części piperydyny ogrzewa się w ciągu kilku godzin w 200 częściach acetonu w obecności 26 części węgla potasu pod chłodnicą zwrotną. Przez odparowanie roztworu acetonowego otrzymuje się, jako pozostałość, piperydino - *N* - acetopiperydynamidynę o wzorze:



Zasada ta tworzy chlorowodorek o temperaturze topnienia 218 — 219°C, który można przekrystalizować z alkoholu.

Przykład II. 10,2 części 2-chlorometyloiminoazoliny (wytworzonej z chlorowodoru chloroacetoimidoeteru oraz etylenodwuaminy) i 11,2 części *n*-dwubutyloaminy

ogrzewa się przez czas krótki do wrzenia z 25 częściami absolutnego alkoholu. Po oddestylowaniu alkoholu pozostałość rozpuszcza się w małej ilości wody i przez dodanie alkaliów wydziela w postaci oleju wytworzoną 2- (*n*-dwubutyloaminometylo-)iminoazolinę o wzorze:



Można ją przedestylować w próżni; temperatura wrzenia pod ciśnieniem 0,6 mm słupa rtęci wynosi 123—125°C.

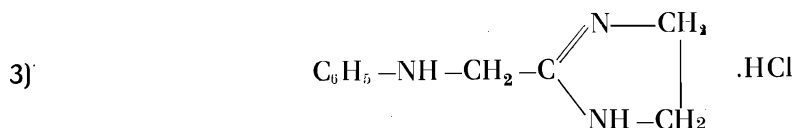
W podobny sposób można wytwarzać również np. 2-lauryloaminometyloiminoazolinę.

Przykład III. 15,4 części chlorowodoru 2-chlorometyloiminoazoliny oraz 28 części aniliny ogrzewa się w ciągu 2 godzin do

temperatury 100—105°C. Po ostygnięciu mieszaninę reakcyjną rozciera się z eterem, przy czym wydziela się dwuchlorowodorek 2-(fenyloaminometylo-)iminoazoliny w postaci krystalicznej. Ten dwuchlorowodorek jest rozpuszczalny w wodzie, dając roztwór o odczynie kwaśnym. Przez dodanie ługu sodowego do wodnego roztworu dwuchlorowodoru aż do reakcji

obojętnej, zagęszczenie obojętnego roztworu przez odparowanie oraz przez przekryształizowanie pozostałości z alkoholu otrzy-

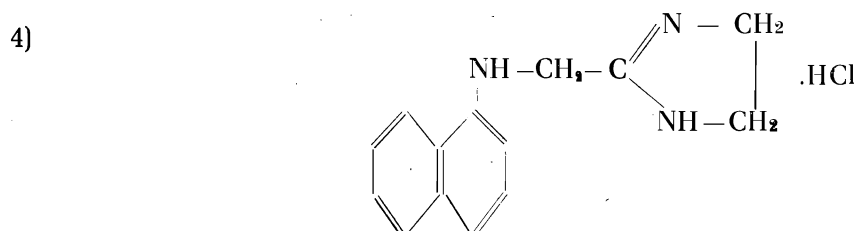
muje się chlorowodorek 2-(fenyloaminometylo)-iminoazoliny o temperaturze topnienia 180—182°C i o wzorze:



Przykład IV. 18,2 części chlorowodoru 2-chloropropyloiminoazoliny (wytworzonego przez reakcję chlorowodoru γ -chlorobutyroimidoteru z etylenodwuaminą; chlorowodorek imidoeteru otrzymuje się działaniem chlorowodoru na mieszaninę równoważnych ilości γ -chlorobutyronitrylu i alkoholu) oraz 28 części aniliny ogrzewa się w ciągu 2 godzin do temperatury 105—110°C. Po upływie tego czasu mieszaninę reakcyjną rozciera się z eterem. Część nierozpuszczalną w eterze rozpuszcza się w wodzie i zadaje wodny roztwór alkaliami. Wydziela się przy tym 2-(fenyloamino-

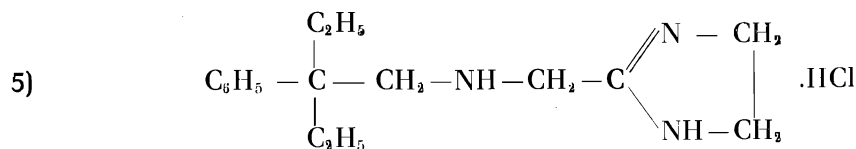
propylo)-iminoazolina o temperaturze topnienia 63°C, tworząca chlorowodorek o temperaturze topnienia 163—164°C.

Przykład V. 15,4 części chlorowodoru 2-chlorometyloiminoazoliny oraz 28,6 części α -naftyloaminy proszkuje się i dobrze zmieszane ogrzewa w ciągu godziny do temperatury 70—75°C. Przeróbkę mieszaniny reakcyjnej wykonywa się, jak opisano w przykładzie III. Otrzymuje się przy tym chlorowodorek 2-(1'-naftyloaminometylo)-iminoazoliny w postaci przezroczystych brunatnawych kryształów o temperaturze topnienia 218—222°C i o wzorze:



Przykład VI. 9 części 2-chlorometyloiminoazoliny oraz 13 części β -dwuetylo- β -fenyloetyloaminy ogrzewa się w 20 częściach alkoholu w ciągu godziny do temperatury 60—70°C, po czym odpędza się alkohol w próżni. Pozostałość rozpuszcza się w wodzie, dodaje węglanu potasowego i wytrząsa z eterem. Roztwór eterowy od-

dziela się, suszy i odparowuje. Pozostałość po odparowaniu eteru rozpuszcza się w octanie etylu i do otrzymanego roztworu dodaje obliczoną ilość kwasu solnego. Strąca się przy tym chlorowodorek 2-(β - β -dwuetylo- β -fenyloetyloaminometylo)-iminoazoliny o wzorze:



w postaci oleju, który wkrótce krzepnie na stałą masę. Można ją przekryształizować z mieszaniny chloroformu z octanem ety-

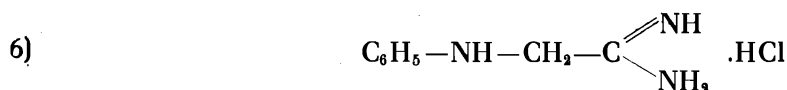
lowym, otrzymując produkt o temperaturze topnienia 151—152°C.

Te same produkty końcowe można o-

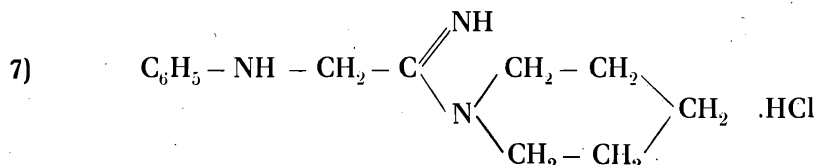
trzymać również, jeżeli zamiast chlorowodorowych estrów oksyalkyloamidyn zastósować estry kwasu bromowodorowego, albo estry sulfonowe oksyalkyloamidyn.

W podobny sposób można wytwarzać również następujące związki:

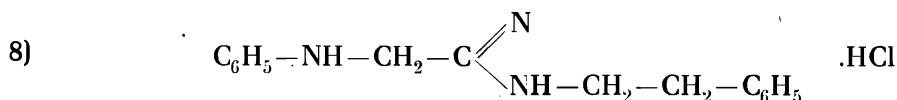
Chlorowodorek fenyloaminoacetoamidyny o temperaturze topnienia 135—137°C i o wzorze:



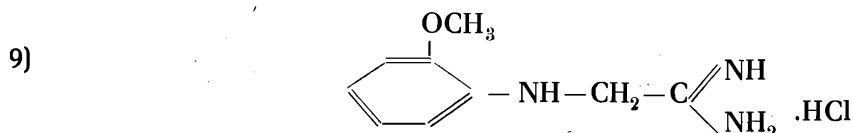
Chlorowodorek fenyloaminoacetopiperydinoamidyny o temperaturze topnienia 148—150°C i o wzorze:



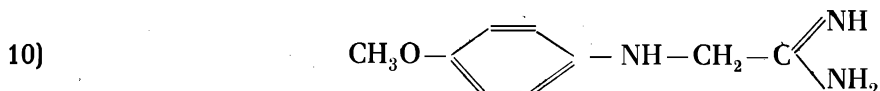
Chlorowodorek fenyloaminoaceto-β-fenyletyloamidyny o temperaturze topnienia 145—146°C i o wzorze:



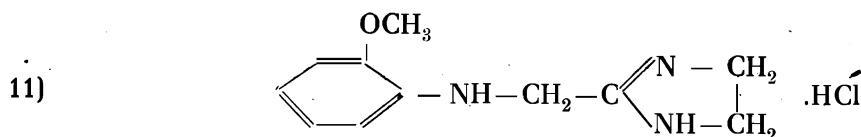
Chlorowodorek 2-metoksyfenyloaminoacetoamidyny o temperaturze topnienia 192—194°C i o wzorze:



Chlorowodorek 4-metoksyfenyloaminoacetoamidyny o temperaturze topnienia 199—200°C z rozkładem i o wzorze:

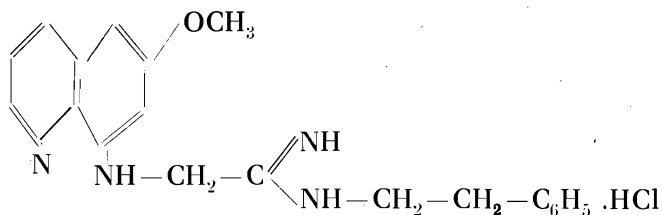


Chlorowodorek 2-(2'-metoksyfenyloaminometylo)-iminoazoliny o temperaturze topnienia 198—200°C i o wzorze:



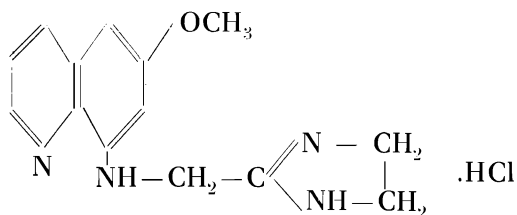
Chlorowodorek 6-metoksychinolino-8-aminoaceto-β-fenyletyloamidyny o temperaturze topnienia 146—147°C i o wzorze:

12)



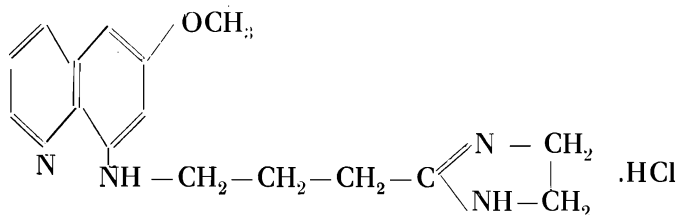
Chlorowodorek 2-(6-metoksychinolilo-8-aminometylo-)-iminoazoliny o temperaturze topnienia 193—195°C i o wzorze:

13)



Chlorowodorek 2-(6-metoksychinolilo-8-aminopropylo-)-iminoazoliny o temperaturze topnienia 230—232°C z rozkładem i o wzorze:

14)



Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania amidyn aminokwasów, znamienny tym, że zdolne do reakcji

estry oksyalkyloamidyn wprowadza się w reakcję z aminami.

Ciba Société Anonyme
Zastępca: Inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy