



УКРАЇНА

(19) UA (11) 38426 (13) A

(51) 6 C07C209/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ТРЕТИННИХ АЛКІЛДИМЕТИЛАМІНІВ

(21) 2000073896

(22) 03.07.2000

(24) 15.05.2001

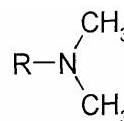
(33) UA

(46) 15.05.2001, Бюл. № 4, 2001 р.

(72) Танчук Юлій Володимирович, Кухар Валерій Павлович

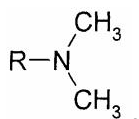
(73) Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України

(57) Спосіб одержання третинних алкілдиметиламінів загальної формули



де $\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ при $n=4\pm 18$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{Cl}-\text{CH}_2\text{CH}_2$, що передбачає використання несиметричного N,N-диметилгідрозину як вихідної сировини і **відрізняється** тим, що несиметричний диметилгідрозин піддається реакції алкілювання з послідовним діазотуванням продуктів алкілювання - N-алкіл- N,N-диметил-N-аміноамонійгалогенідів азотистою кислотою у водному середовищі.

Винахід відноситься до синтезу третинних N-алкіл-N,N-диметиламінів (АДМА) загальної формули

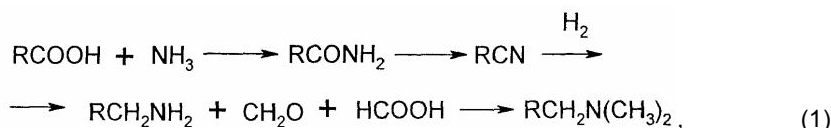


(1)

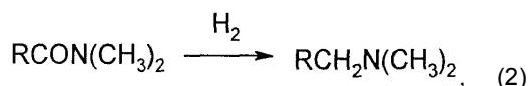
де $\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ при $n=6\pm 18$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{Cl}-\text{CH}_2\text{CH}_2$.

Відомо багато способів одержання АДМА, із яких найбільш визнаними є такі:

1. Складне багатостадійне перетворення карбонових кислот [1]:



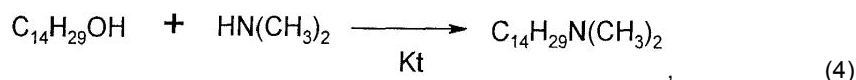
2. Каталітичне гідрування N,N-диметиламінів вищих жирних кислот [2]:



3. Алкілювання диметиламіну галогеналкілами, похідними спиртів, олефінами [3]:

де $\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{X}=\text{Br}$, Cl , J , OSO_3R , $\text{CH}=\text{CH}_2$.

Із цих способів, що відомі у великій кількості технологічних варіантів, практичне (промислове) значення має найбільш складний із них - багато стадійне перетворення карбонових кислот (схема 1), перспективним є гідрування диметиламінів (схема 2) та каталітичний амоніліз вищих жирних спиртів [4]:



Загальним недоліком цих способів є необхідність використовувати у процесі синтезу горючі, вибухо-небезпечні гази - водень та диметиламін, проводити основні технологічні стадії при високих

температурах (150-300°C) та високих тисках (до 150 ат), що неминує пов'язано з загрозами техногенної та екологічної безпеки. Всі процеси є

(13) A

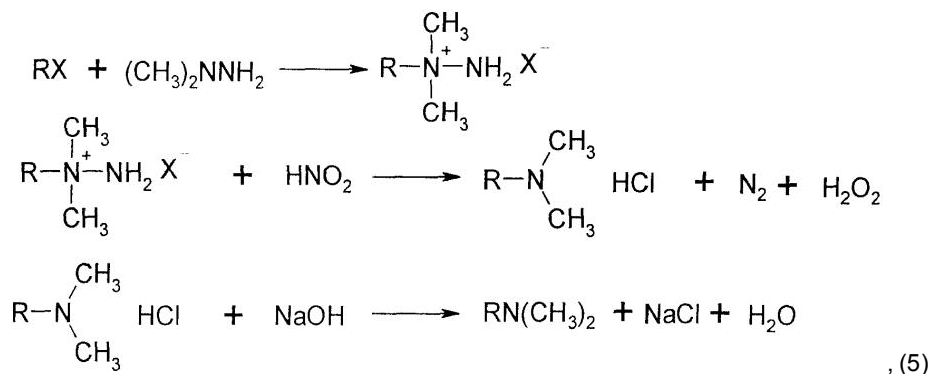
(11) 38426

(19) UA

високо енергозатратними і проводяться у спеціальному обладнанні.

Спосіб одержання третинних алкілдиметиламінів, що пропонується у цій заявці, аналогів не має, як і реакція, що лежить в його основі - синтез третинних амінів діазотуванням, раніше невідомі.

Синтез проводиться змішуванням еквімолярних кількостей галогеналкілу (R-X, П) з несиметричним диметилгідрaziном (НДМГ, Ш) і наступним діазотуванням отриманих солей несиметричного алкілдиметилгідразонію (IV) за схемою:



де X=Br, Cl.

Для цього еквімолярні кількості галогеналкілу (П) та НДМГ (Ш) змішують у середовищі нейтрального органічного розчинника (метанол, етанол, ізо-пропанол) або без розчинника і при температурі 20-60° С (за рахунок саморозігрівання і зовнішнього охолодження) витримують 2-3 години і до охолодження до кімнатної температури. Після цього до затверділої білої кашоподібної реакційної суміші додають 1,5 еквівалента соляної кислоти, реакційну суміш охолоджують до 0°С і при перемішуванні діазотують за методикою аналізу α -амінокислот за методом ван-Сляйка [5], додаючи до реакційної суміші по краплях і при перемішуванні 15-20% розчин азотистокислого натрію у воді. Температура реакційної суміші не повинна перевищувати +10°С.

Третинні аміни із реакційної суміші виділяють звичайним способом - нейтралізацією і переведенням її у сильно лужний стан ($\text{pH} \geq 12$) з наступною екстракцією петролейним або діетиловим ефіром і перегонкою. Вихід третинних алкілдиметиламінів при цьому перевищує 80% теоретичного, їх фізико-хімічні показники відповідають даним, наведеним у довідковій літературі [6]. Вони можуть бути використані для синтезу поверхнево-активних речовин (ПАР) типу четвертинних солей амонію, амфолітів, N-оксидів [7].

З другого боку, винахід є одним із найпростіших і найнадійніших (повних) способів безпечної ліквідації та знешкодження надзвичайно шкідливого (1-й клас небезпеки) НДМГ, що звільнився і зберігається у великих кількостях в Україні, створюючи велику екологічну небезпеку, після ракетно-ядерного роззброєння і підлягає ліквідації (утилізації).

Іншими словами, винахід дозволяє використовувати НДМГ як хімічну речовину і одержувати на його основі напівпродукти для синтезу найбільш дефіцитних і дорогих катіонних ПАР, що, як відомо, є високоефективними інгібіторами корозії, бактерицидами, антистатиками, гідрофобізаторами та ін. [3]. При цьому проходить розщеплення N-N-зв'язку з повним перетворенням шкідли-

вих похідних гідразину у практично нешкідливі третинні аміни та катіонні ПАР.

Винахід дозволяє знешкоджувати НДМГ, одержуючи на його основі товарну продукцію і тим самим зробити затратний процес ліквідації самоокупним і рентабельним.

Винахід ілюструється прикладами:

Приклад 1.

N-ноніл-N,N-диметиламін. У реактор, оснащений мішалкою, зворотнім холодильником, термометром та крапельною лійкою поміщають розчин 30 г (0,5 моля) несиметричного диметилгідразину в 50 мл метанолу (етанолу, ізо-пропанолу) і при перемішуванні по краплях додають 124 г (0,5 моля) первинного н-нонілброміду з такою швидкістю, щоб температура реакційної суміші (реакція проходить із саморозігріванням) не перевищувала +60°С.

Після завершення додавання нонілброміду реакційну суміш при перемішуванні і температурі 60°С витримують 2 години, поки не почнеться самоохолодження, і залишають на 8-10 годин (на ніч) при кімнатній температурі і без перемішування. Реакційна суміш затвердіває. До неї додають 100 мл концентрованої соляної кислоти ($d \ 1,18$) і при перемішуванні охолоджують до 0°С і по краплях додають розчин 42 г азотистокислого натрію у 100 мл води з такою швидкістю, щоб температура реакційної суміші не перевищувала +10°С.

Азот, що інтенсивно виділяється у процесі діазотування, збирають у газометрі і за його кількістю визначають ступінь перетворення.

Після закінчення діазотування реакційну суміш залишають на 2-3 години і після нагрівання до кімнатної температури ще 1 годину витримують при 60°С.

Реакційну суміш нейтралізують і підлужнюють до $\text{pH} \geq 12$, додаючи обережно і при перемішуванні та охолодженні твердий їдкий натр.

Із охолодженої до 15-20°С реакційної суміші ($\text{pH} \geq 12$) нонілдиметиламін екстрагують петролейним ефіром три рази по 50-100 мл. Об'єднані витяжки висушують над твердим їдким калі, розчинник відтягують, а потім переганяють у вакуумі. Вихід N-ноніл-N,N-диметиламініу після повторної

перегонки 64 гр. (75%), т.кип. 87-88°C при 10 мм, n_D^{20} 1.4309, d_4^{20} 0.7728 г/см³. Знайдено, %: C 76.54, H 14.23, N 8.00; аміне число (Ач) 202.6 мл HCl/2. Виразовано, %: C 77.11, H 14.70, N 8.17; Ач 212.8 мг HCl/г.

Аналогічно одержані:

н-Гексилдиметиламін. Вихід 40,0 г, 62%, т.кип. 77-79°C при 22 мм, n_D^{20} 1.4137, d_4^{20} 0.7362. Знайдено, %: N 10.38; Ач 274.3; C₈H₂₁N. Виразовано, %: N 10.67; Ач 277.7 мг HCl/г.

н-Додецилдиметиламін. Вихід 99 г, 93%, т.кип. 127-131°C при 8 мм, n_D^{20} 1.3492, d_4^{20} 0.8063. Знайдено, %: N 6.23, Ач 116.4 мг HCl/г.

Пентадецилдиметиламін. Вихід 116 г, 91%, т.кип. 184-186°C при 3 мм, n_D^{30} 1.4401, d_4^{34} 0.8027. Знайдено, %: N 5.17, Ач 140.3, C₁₇H₃₇N. Виразовано, %: N 5.48, Ач 142.7.

Бензіндиметиламін. Вихід 58 г, 86%, т.кип. 166-167°C, d_4^{20} 1.4985. Знайдено, %: N 10.11, Ач 266.3, C₉H₁₃N. Виразовано, %: N 10.36, Ач 269.1.

N(2-Хлоретил)-N,N-диметиламін із дихлоретану-1,1 і диметилгідрозину. Вихід 44 г, 82%, т.кип. 106-109°C, n_D^{20} 1.4286. Знайдено, %: Cl 31.63, N 12.87. Виразовано, %: Cl 32.95, N 13.02.

Приклад 2.

н-Ундецилдиметиламін. До 30,0 г (0,5 моля) несиметричного диметилгідрозину, попередньо охолодженого до +8°C при перемішуванні додають по краплях 140 г (0,6 моля) н-ундецилбромідів. Температуру реакційної суміші швидко додавання броміду та зовнішнім охолодженням підтримують у межах 30-60°C і після

закінчення додавання броміду реакційну суміш витримують при 60±5°C ще 2 години. При охолодженні реакційна суміш затвердіває. До неї додають 100 мл концентрованої кислоти і далі, як у прикладі 1 діазотують і виділяють амін.

Вихід н-ундецилдиметиламіну 80 г, 81%, т.кип. 116-118°C при 10 мм, n_D^{20} 1.4364, d_4^{20} 0.7763. Знайдено, %: C 78.43, H 14.26, N 7.05; Ач 180.3, C₁₃H₂₉N. Виразовано, %: C 78.31, H 14.66, N 7.25; Ач 182.8 мг HCl/г.

[1] Tauber G., May A. *Chemismus, Eigenschaften und Anwendung der kationischen Tenside/Tenside*. -1982. -19, № 3.- S. 151-154.

[2] EP. 357470 C 07 C 209/50/ Verfahren zur Herstellung von N,N-Dimethyl-N-alkylamine/R. Brouard, C. Forguy. опубл. 07.03.90.

[3] Иоффе В.С., Бабаян Е.Л., Злотник Р.Е. *Химическая промышленность. Серия: Хлорная промышленность. Обзорная информация*. -М.: НИИТЭхим. -1988. -42 с.

[4] Заявка 3128889 ФРГ C 07 C 87/81. Verfahren zur Herstellung von tert Aminen / H. Mueller, H. Axel, A. Wittwer. Опубл. 10.02.83.

[5] Губен-Вейль. *Методы органической химии. Том 2. Методы анализа*. - М.: Госхимиздат, 1963.- 1032 с.

[6] Beilstein's. *Handbuch der organischen Chemie. Viertes Ergänzungswerke*. -1956. -S. 546, 735, 777.

[7] Morak M. *Titration von Alkylammoniumsalzen // Tenside*. - 1989. - 26, № 3.- S. 215-221.

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2001 р. Формат 60х84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
