

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

60219

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.V.1966 (P 114 602)

Pierwszeństwo: 28.V.1965 Szwajcaria

Opublikowano: 5.V.1970

Kl. 12 p, 5

MKP C 07 d, 23/06

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr Joerg Sambeth, dr inż. Friedrich Grund-
schober

Właściciel patentu: Société Rhodiaceta, Paryż (Francja)

Sposób wytwarzania pochodnych azyrydyny

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania pochodnych azyrydyny o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy albo arylowy, R' oznacza trójwartościowy rodnik alifatyczny lub cykloalifatyczny, zawierający co najmniej 2 atomy węgla, a R₁ ma znaczenie podane dla R lub oznacza rodnik o wzorze 2, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenie, a R'' oznacza rodnik alkenowy, arylenowy albo cykloalifatyczny lub też R'' stanowi co najmniej dwa rodniki arylenowe lub cykloalifatyczne połączone ze sobą za pomocą co najmniej jednej z grup —CH₂—; —SO₂— i —O—.

Sposób według wynalazku polega na tym, że azyrydynę o wzorze 5, w którym R ma wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z imidem nienasyconego kwasu dwukarboksylowego o wzorze 3, w którym R ma znaczenie wyżej podane, a R''' oznacza dwuwartościowy rodnik alifatyczny lub cykloalifatyczny, zawierający co najmniej jedno wiązanie podwójne, przy czym otrzymuje się związki o wzorze 1, w którym R₁ ma znaczenie podane dla R. Azyrydynę o wzorze 5 można też poddać reakcji z dwuimidem nienasyconego kwasu dwukarboksylowego o wzorze 4, w którym R'' i R''' mają znaczenie wyżej podane i otrzymuje się wówczas związki o wzorze 1, w którym R₁ oznacza rodnik o wzorze 2. Obydwie te reakcje prowadzi się stosując reagenty w stosunku stechiometrycznym, ewentualnie w obecności rozpuszczalnika, w temperaturze 20—100°C, w czasie od 10 minut do 8 godzin.

2

Azyrydynę w postaci roztworu dodaje się powoli w trakcie energicznego mieszania do roztworu imidu lub dwuimidu.

Jako azyrydynę stosuje się etylenoiminę lub propylenoiminę. Jako imid nienasyconego kwasu dwukarboksylowego stosuje się imid kwasu maleinowego, imid kwasu cytrakonowego i imid kwasu czterowodoroftalowego.

Jako dwuimid nienasyconego kwasu dwukarboksylowego stosuje się N,N'-dwiimid kwasu maleinowego, N,N'-dwiimid kwasu cytrakonowego, N,N'-dwiimid kwasu czterowodoroftalowego, a poza tym N,N'-etylenodwiimid kwasu maleinowego, N,N'-sześciometylenodwiimid kwasu maleinowego, N,N'-dwunastometylenodwiimid kwasu maleinowego, N,N'-p,p'-dwufenylometanodwiimid kwasu maleinowego i N,N'-p,p'-fenoksybenzenodwiimid kwasu maleinowego.

Reakcja jest silnie egzotermiczna, zwłaszcza jeżeli stosuje się imid, szczególnie imid kwasu maleinowego, i w związku z tym może mieć przebieg bardzo gwałtowny, zwłaszcza jeżeli mieszaninę produktów wyjściowych przegrzewa się. Można tego uniknąć przez zastosowanie obojętnego rozpuszczalnika o niskiej temperaturze wrzenia, takiego jak na przykład eter etylowy i przez powolne dodawanie, w trakcie silnego mieszania, roztworu azyrydyny do roztworu imidu. W przypadku dwuimidów reakcja jest mniej egzotermiczna tak, że można ją prowadzić bez rozpuszczalnika, zwłaszcza gdy sto-

suje się dwuimid rozpuszczalny w azyrydynie. Można także nadmiar azyrydyny stosować jako rozpuszczalnik.

Pochodne azyrydyny otrzymane sposobem według wynalazku są monomerami, które mogą służyć jako produkty wyjściowe do wytwarzania polimerów lub ponadto jako środki do sieciowania.

Przytoczone poniżej przykłady wyjaśniają sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Roztwór 6,65 g etylenoiminy w 50 ml eteru etylowego dodaje się powoli i przy energicznym mieszaniu do kolby zaopatrzonej w chłodnicę zawierającej roztwór 15 g imidu kwasu maleinowego w 100 ml eteru etylowego i odstawia do przereagowania w temperaturze 25–30°C. Otrzymuje się przez wytrącenie 18 g produktu w postaci białego proszku, którego temperatura topnienia po przekrystalizowaniu z acetonu wynosi 121–124°C. Analiza elementarna (51,8% C, 5,59% H, 20,2% N), masa cząsteczkowa (dla $C_6H_8N_2O_2$, obliczono 140, znaleziono 141,5) i widmo w podczerwieni tego produktu świadczą, że jest to imid kwasu N-azyrydylo-3-bursztynowego.

Przykład II. W kolbie zaopatrzonej w chłodnicę ogrzewa się, mieszając, w atmosferze azotu mieszaninę 27,6 g N,N'-sześciometylenodwuimidu kwasu maleinowego i 9,0 g etylenoiminy, stopniowo do temperatury 100°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 8 godzin. Następnie odparowuje się pod próżnią do sucha. Otrzymany produkt stanowi N,N'-sześciometylenodwuimid kwasu N-azyrydylo-3-bursztynowego. Jest on lepki w temperaturze otoczenia.

Przykład III. W kolbie zaopatrzonej w chłodnicę ogrzewa się w trakcie mieszania, w atmosferze azotu, mieszaninę 36,0 g N,N'-dwunastometylenodwuimidu kwasu maleinowego i 9,0 g etylenoiminy, stopniowo do temperatury 100°C i utrzymuje tę temperaturę w ciągu 8 godzin. Następnie odparowuje się do sucha pod próżnią i otrzymuje produkt, który stanowi N,N'-dwunastometylenodwuimid kwasu N-azyrydylo-3-bursztynowego; jest on lepki w temperaturze otoczenia.

Przykład IV. W kolbie zaopatrzonej w chłodnicę rozpuszcza się mieszając 35,8 g N,N'-p,p'-dwufenylometanodwuimidu kwasu maleinowego w 250 ml wrzącego benzenu i dodaje 9,0 g etylenoiminy. Ogrzewa się w ciągu 8 godzin do temperatury 60°C, po czym odparowuje do sucha pod próżnią. Otrzymuje się 44 g produktu stałego, który stanowi N,N'-p,p'-dwufenylometanodwuimid kwasu N-azyrydylo-3-bursztynowego, którego temperatura topnienia po dwóch przekrystalizowaniach z etanolu wynosi 123–126°C.

Przykład V. W kolbie zaopatrzonej w chłodnicę rozpuszcza się mieszając 4,4 g N,N'-etylenodwuimidu kwasu maleinowego w 100 ml wrzącego benzenu i dodaje 1,8 g etylenoiminy, po czym w ciągu 8 godzin ogrzewa do temperatury 60°C, a następnie odparowuje do sucha pod próżnią. Otrzymuje się 6 g

substancji stałej, którą stanowi N,N'-etylenodwuimid kwasu N-azyrydylo-3-bursztynowego o temperaturze topnienia 170–180°C.

Przykład VI. W kolbie zaopatrzonej w chłodnicę ogrzewa się mieszając, w atmosferze azotu, mieszaninę 27,6 g N,N'-sześciometylenodwuimidu kwasu maleinowego i 12,0 g propylenoiminy, stopniowo do temperatury 100°C i utrzymuje się temperaturę w ciągu 10 godzin. Następnie odparowuje się do sucha pod próżnią. Produkt otrzymany stanowi N,N'-sześciometylenodwuimid kwasu 2'-metylo-N-azyrydylo-3-bursztynowego; jest on lepki w temperaturze otoczenia.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania pochodnych azyrydyny o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy albo arylowy, R' oznacza trójwartościowy rodnik alifatyczny lub cykloalifatyczny, zawierający co najmniej 2 atomy węgla, a R₁ ma znaczenie podane dla R lub oznacza rodnik o wzorze 2, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenie, a R'' oznacza rodnik alkenowy, arylenowy albo cykloalifatyczny, lub też R'' stanowi co najmniej dwa rodniki arylenowe lub cykloalifatyczne połączone ze sobą za pomocą co najmniej jednej z grup —CH₂—, —SO₂— i —O—, **znamienny tym**, że azyrydynę o wzorze 5, w którym R ma znaczenie wyżej podane, poddaje się reakcji z imidem nienasyconego kwasu dwukarboksylowego o wzorze 3, w którym R ma znaczenie wyżej podane, a R''' oznacza dwuwartościowy rodnik alifatyczny lub cykloalifatyczny, zawierający co najmniej jedno wiązanie podwójne, przy czym otrzymuje się związki o wzorze 1, w którym R₁ ma znaczenie podane dla R, albo azyrydynę o wzorze 5 poddaje się reakcji z dwuimidem nienasyconego kwasu dwukarboksylowego o wzorze 4, w którym R'' i R''' mają znaczenie wyżej podane i otrzymuje się związki o wzorze 1, w którym R₁ oznacza rodnik o wzorze 2, przy czym reakcje powyższe prowadzi się stosując reagenty w stosunku stechiometrycznym, ewentualnie w obecności rozpuszczalnika, w temperaturze 20–100°C, w czasie od 10 minut do 8 godzin.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się dodając powoli roztwór azyrydyny w trakcie energicznego mieszania do roztworu imidu lub dwuimidu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że azyrydynę poddaje się reakcji z imidem kwasu maleinowego.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że azyrydynę poddaje się reakcji z imidem kwasu cytrakonowego.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że azyrydynę poddaje się reakcji z imidem kwasu czterowodoroftalowego.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że azyrydynę poddaje się reakcji z N,N'-dwiimidem kwasu maleinowego.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że azyrydynę poddaje się reakcji z N,N'-dwiimidem kwasu cytrakonowego.

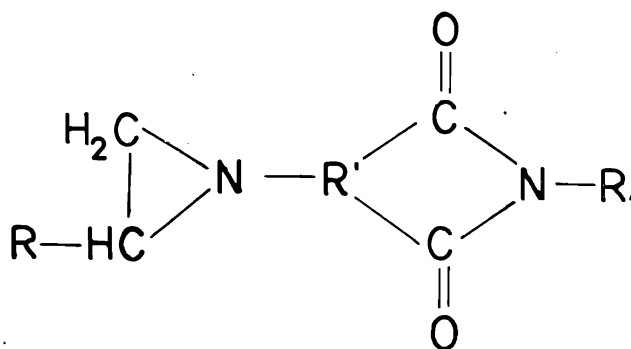
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że azyrydynę poddaje się reakcji z N,N'-dwiimidem kwasu czterowodoroftalowego.

9. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że jako N,N'-dwiimid kwasu maleinowego stosuje się N,N'-etylenodwiimid, N,N'-p,p'-dwufenylometanodwiimid i N,N'-p,p'-fenoksybenzenodwiimid kwasu maleinowego.

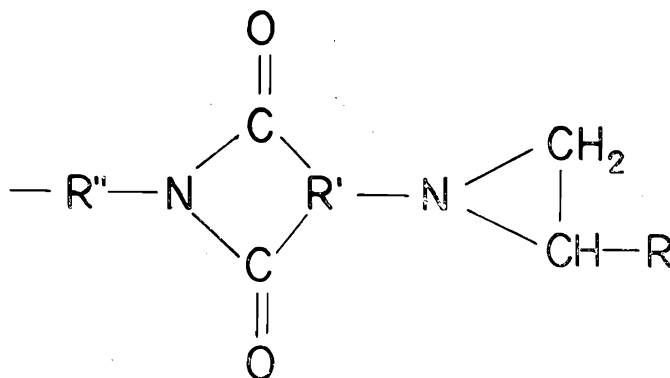
10. Sposób według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako azyrydynę o wzorze 5 stosuje się etylenoiminę.

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako azyrydynę o wzorze 5 stosuje się propylenoiminę.

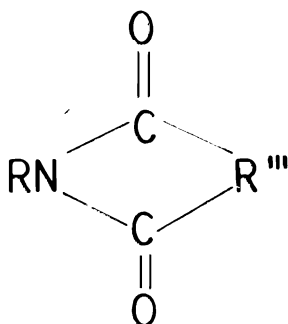
12. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się nadmiar azyrydyny.



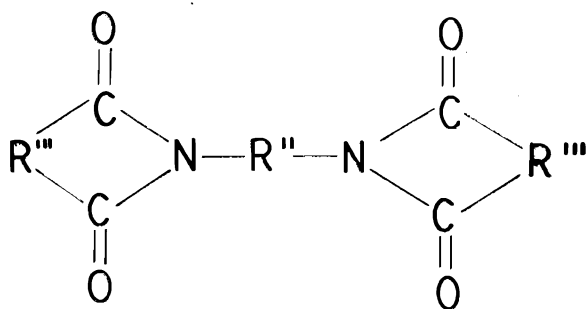
Wzór 1



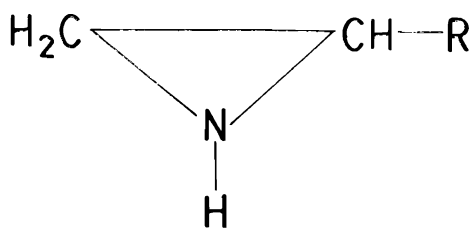
Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5