

Wydano 30 czerwca 1941

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29837

Kl. 12 p, 9

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Bazyleja

M.K.P. 107d 49

Sposób wytwarzania imidazolin podstawionych w położeniu 2

Patent dodatkowy do patentu nr 23 848

Zgłoszono 6 maja 1938

Udzielono 6 czerwca 1941

Pierwszeństwo: 12 kwietnia 1938 dla zastrz. 1 (Szwajcaria)

Najdłuższy czas trwania patentu do 7 września 1951

Sposobem według patentu nr 23 848 wytwarza się imidazoliny podstawione w położeniu 2, wprowadzając w reakcję iminoetery odpowiednich kwasów z 1,2 - dwuaminami. Obecnie stwierdzono, że otrzymuje się również imidazoliny podstawione w położeniu 2, jeżeli kwasy wyszczególnione w patencie nr 23 848 względnie ich pochodne będzie się wprowadzać w reakcję z 1,2 - dwuaminami w obecności kwasu mineralnego mniej więcej w stosunku cząsteczkowym, ewentualnie w obecności środków kondensacyjnych, przy czym przejściowo powstaje sól jednoacylo - 1,2 - alkylodwuaminny z kwasem mineralnym.

Wynalazek niniejszy w porównaniu ze

sposobem według patentu nr 23 848 stanowi postęp techniczny, ponieważ, jako materiały wyjściowe do wspomnianej reakcji można stosować same kwasy, podczas gdy w procesie według patentu nr 23 848 stosuje się etery iminowe mniej odpowiednie w technice z powodu ich wrażliwości. W procesie według patentu nr 23 848 wskutek wrażliwości iminoeterów jak również 1,2 - dwuamin na działanie wody powstają zawsze pochodne jednoacylowe, jako produkty uboczne. Zgodnie z wynalazkiem niniejszym przeprowadza się proces opisany w obecności środków kondensacyjnych i wskutek tego można powstające pochodne jednoacylowe całkowicie przeprowadzić w

imidazolinę tak, iż uzyskuje się wydajności większe niż w procesie według patentu nr 23 848. Sposób według wynalazku niniejszego stanowi postęp w przypadkach, gdy nitryle nie dadzą się zupełnie albo dadzą się jedynie z trudnością przeprowadzić w iminoetery, jak np. w przypadku nitrólów kwasu naftoesowego albo chinolino-karbonowego.

Pośród pochodnych kwasowych zdolnych do użytku w sposobie niniejszym można wyszczególnić np. sole, haloidki, amidy, azydy lub estry. Jako kwasy mineralne stosuje się np. kwasy chlorowcowodorowe, kwas fosforowy lub siarkowy. Jako środki kondensacyjne można wyszczególnić np. nieorganiczne haloidki kwasowe, jak np. tlenochlorek fosforu, trójchlorek fosforu, pięciobromek fosforu, chlorek tionylu, poza tym również bezwodniki kwasowe jak pięciotlenek fosforu oraz (lub) sole odciągające wodę, jak np. czterochlorek cyny lub chlorek glinu.

Przykład I. Mieszaninę, składającą się z 2,2 części wagowych kwasu fenylooctowego, 1,25 części wagowych wodzianu etylenodwuaminy oraz 1,5 części wagowych stężonego kwasu solnego, mieszając ogrzewa się powoli do 200 — 250°C i utrzymuje jeszcze w ciągu pewnego czasu w tej temperaturze. Przy tym oddestylowuje się wodę. Mieszaninę reakcyjną pozostawia się do ostygnięcia, zakrzepły produkt reakcji miesza się z małą ilością wody, doprowadza do odczynu zasadowego, wstrząsa mieszaninę z benzenem. Warstwę benzenową oddziela się, suszy ją ponad wodorotlenkiem sodowym, a następnie odpędza się benzen; pozostałość destyluje się i otrzymuje w ten sposób 2 - benzyloimidazolinę o punkcie wrzenia 147°C pod ciśnieniem 9 mm i o temperaturze topnienia 61 — 62°C. Chlorowodorek tego związku topnieje w temperaturze 171 — 172°C.

Podczas opisanej reakcji dobrze jest dodawać środka kondensacyjnego, jak np.

tlenochlorek fosforu, albo pięciotlenek fosforu.

Przykład II. Związek, opisany w przykładzie I, można również otrzymać wkraplając ostrożnie 3,3 części wagowe chlorku kwasu fenylooctowego do 1,3 części wagowej 95%-owej etylenodwuaminy, następnie masę reakcyjną ogrzewa się do 200°C, przy czym przejściowo powstaje chlorowodorek jednofenyloacetyloetylenodwuaminy, następnie zadaje się 1 częścią wagową pięciotlenku fosforu i jeszcze w ciągu godziny utrzymuje się w tej temperaturze. Po ostygnięciu masę reakcyjną przerabia się w zwykły sposób.

Jako 1,2 - dwuaminę można również stosować 1,2 - propylenodwuaminę.

Przykład III. Do 1 części wagowej wodzianu etylenodwuaminy, mieszając, wprowadza się 1,9 części wagowych kwasu fenylopropionowego, następnie wkrapla się 1,3 części wagowych stężonego kwasu solnego i ogrzewa powoli do 230°C, przy czym uchodzi woda oraz mała ilość etylenodwuaminy. Po skończonej reakcji dodaje się jeszcze 1 część wagową pięciotlenku fosforu i pozostawia w tej temperaturze w ciągu 1/2 godziny. Po ostudzeniu zakrzepły produkt reakcji proszkuje się, następnie miesza z niewielką ilością wody, zadaje mocnym ługiem sodowym i wyciąga się benzenem. Po wysuszeniu roztworu benzenowego ponad wodorotlenkiem sodowym odpędza się benzen, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymana 2 - (β - fenyloetylo) - imidazolina o punkcie topnienia 103 — 104°C jest prawie bezbarwną masą krystaliczną.

Zamiast kwasu fenylopropionowego można również stosować jego ester.

Poza tym kwas solny można zastąpić odpowiednią ilością kwasu siarkowego, bromowodorowego albo fosforowego.

Przykład IV. 1 część wagową dwuchlorowodoru etylenodwuaminy miesza się dokładnie z 1 częścią wagową amidu

kwasu fenyllooctowego i mieszaninę tę ogrzewa powoli do 230°C, przy czym podczas reakcji powstaje chlorowodorek jedno-fenylloacetyloetylenodwuaminy. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w tej temperaturze w ciągu 30 minut. Po ostygnięciu za-krzepłą masę reakcyjną proszkuje się i za-daje mielonym wodorotlenkiem sodowym oraz wyciąga benzenem. Po odpędzeniu benzenu pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Powstała w ten sposób 2 - benzyloimidazolina jest takim samym związkiem jak związek opisany w przykładzie I.

W podobny sposób można również otrzymać następujące związki z odpowied-nich kwasów:

- 1) 2 - styryloimidazolinę o punkcie top-nienia 161 — 162°C.
- 2) 2 - (α - fenyl - n - propyl) - imi-dazolinę o punkcie topnienia 107 — 108°C.
- 3) 2 - (fenylodwuetylo - metylo) - imida-zolinę o punkcie topnienia 124 — 125°C.
- 4) 2 - (α - fenyl - n - butyleno) - imi-dazolinę o punkcie topnienia chloro-wodorku 206 — 207°C.
- 5) 2 - (4' - metylobenzylo) - imidazolinę o punkcie topnienia chlorowodorku 206 — 207°C.
- 6) 2 - (4' - oksybenzylo) - imidazolinę o punkcie topnienia chlorowodorku 186 — 187°C.
- 7) 2 - (3',4',5' - trójoksybenzylo) - imi-dazolinę o punkcie topnienia chloro-wodorku 203 — 205°C.
- 8) 2 - (4' metoksybenzylo) - imidazolinę o punkcie topnienia 118 — 120°C.
- 9) 2 - (3', 4' - dwumetoksybenzylo) - imi-dazolinę o punkcie topnienia chlorowo-dorku 210 — 211°C.
- 10) 2 - (3',4' - metylenodwuoksybenzylo) - imidazolinę o punkcie topnienia chlo-rowodorku 202 — 203°C.

- 11) 2 - (3',4',5' - trójmetoksybenzylo) -i-midazolinę o punkcie topnienia chloro-wodorku 185 — 186°C.
- 12) 2 - (2',3',4' - trójmetoksybenzylo -) - imidazolinę o punkcie topnienia 86 — 87°C.
- 13) 2 - [- naftylo - (1') - metylo -] - imi-dazolinę o punkcie topnienia 119 — 120°C.
- 14) 2 - [2' - metoksynaftylo - (1') - mety-lo] - imidazolinę o punkcie topnienia 147 — 148°C.
- 15) 2 - [4' - metoksynaftylo - (1') - mety-lo] - imidazolinę o punkcie topnienia 123 — 124°C.
- 16) 2 - [naftylo - (1')] - imidazolinę o punkcie topnienia 134 — 135°C.
- 17) 2 - [2' - metoksynaftylo - (1')] - imi-dazolinę o punkcie topnienia chloro-wodorku 263 — 264°C.
- 18) 2 - [pirydylo - (3')] - imidazolinę o punkcie topnienia 104 — 105°C.
- 19) 2 - [2' - fenylchinolino - (4')] - imi-dazolinę o punkcie topnienia 169 — 170°C.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania imidazolin, podsta-wionych w położeniu 2, według patentu nr 23 848, znamieny tym, że kwasy wy-szczególnione w patencie nr 23 848 wzglę-dnie ich pochodne wprowadza się w reakcję z 1,2 - dwuaminami w obecności kwasu mineralnego w stosunku mniej więcej czę-steczkowym, ewentualnie w obecności środków kondensacyjnych, przy czym prze-jściowo powstaje sól jednoacylo - 1,2 - al-kylenodwuaminowa kwasu mineralnego.

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