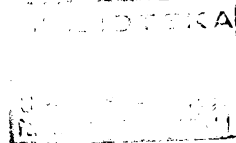


Warszawa, 15 grudnia 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



C07d 49/36



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 27455.

Kl. 12 p, 9.

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

Sposób odwodniania zasad hetero - cyklicznych.

Zgłoszono 16 czerwca 1937 r.

Udzielono 21 października 1938 r.

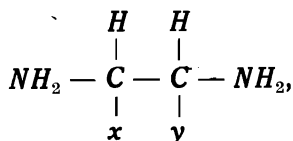
Pierwszeństwo: 20 czerwca 1936 r. (Szwajcaria).

Wykryto, że zasady hetero-cykliczne, które w tym samym pierścieniu zawierają co najmniej 2 atomy azotu oraz są podstawione nie więcej niż dwoma rdzeniami aromatycznymi, jak np. zasady grupy imidazoliny oraz hydropirymidyny, można odwodorniać w wyższych temperaturach przy zastosowaniu katalizatorów działających odwodorniająco. Odwodornianie to przeprowadza się łatwo i z bardzo dobrymi wydajnościami.

Spośród produktów, które można poddawać reakcji w myśl wynalazku, należy wymienić najpierw proste imidazoliny, jak 2 - metylo - 2 - etoksy - metylo-, 2 - unde-

cylo- albo 2 - hepta - decylo - imidazolinę; następnie produkty otrzymywane według patentu nr 23 848, jak np. 2 - cyjano - metylo - imidazolinę, 2 - benzylo - imidazolinę, 2 - oksy - fenylo - imidazolinę, 2 - (γ - [- 2' - metoksy - 6' - alylo - fenoksy -] - propylo) - imidazolinę, eter 8 - chinolino- wy 2 - metylolo - imidazoliny, 2 - (3', 4', 5' - trójmetoksy - benzylo) - imidazolinę albo też 2 - fenylo - 5 - metylo - imidazolinę. Poza tym inne jeszcze imidazoliny, podпадаjące pod definicję podaną na wstępie, jak imidazoliny, wyprowadzające się od innych kwasów karbonowych niż wyżej podano, jak np. hetero - cyklicznych kwasów

karbonowych, oraz od innych 1,2 - alkyl-
no - dwuamin, np. posiadających wzór
ogólny



w którym np. litera *x* oznacza resztę alkylową, zawierającą większą liczbę niż 2 atomy węgla w cząsteczce, albo też resztę aralkylową lub aryłową, litera zaś *y* oznacza atom wodoru, albo w którym litera *x* oraz litera *y* oznaczają jednakowe lub różne reszty alkylowe, aralkylowe lub aryłowe. Imidazoliny te przeprowadza się sposobem według wynalazku w odpowiednie imidazole. Można również odwodornić inne zasady hetero - cykliczne typu opisanego na wstępie, jak np. pochodne hydro - pirymidyny, otrzymując odpowiednie pirymidyny.

Jako środki odwodorniające stosuje się znane materiały, powszechnie używane do takich celów, jak np. siarkę, selen, tlenek miedzi i brom albo katalizatory, działające odwodorniająco. Stosowanie ostatnio wymienionych katalizatorów jest szczególnie korzystne. Można przy tym pracować pod ciśnieniem zwykłym lub zmniejszonym, ewentualnie w obecności środków rozcieńczających względnie rozpuszczalników oraz akceptorów wodoru, jak np. cykloheksanu, naftalenu albo estru kwasu cynamonowego. Po skończonej reakcji można produkt odwodorniania wyosobnić z masy reakcyjnej, np. przez destylację cząstkową, lecz można go również oddzielać od katalizatora przez odlewanie względnie odsączenie, ewentualnie z dodatkiem odpowiednich rozpuszczalników, a następnie albo od razu przerabiać dalej, albo też przez zagęszczenie lub odstawianie roztworów do krystalizacji otrzymywać produkt w stanie czystym. A zatem sposób według wynalazku jest bardzo prosty w wykonaniu, prócz

tego daje tę korzyść, iż otrzymuje się produkty bardzo czyste. Jako katalizatory o działaniu odwodorniającym stosuje się tu przede wszystkim produkty znane do tego celu, jak miałko rozdrobnione metale szlachetne lub nieszlachetne, należące do grupy żelaza, miedzi i platyny, jak miałko rozdrobniony nikiel, żelazo, platynę, pallad, miedź, srebro itd.

Reakcję wykonywa się w wyższych temperaturach. Wyrażenie „wyższych temperaturach” oznacza tutaj temperatury powyżej 150°C, a najlepiej leżące w granicach 150 — 250°C. W razie potrzeby można sposób według wynalazku przeprowadzać w jeszcze wyższych temperaturach, np. 280°C.

Produkty, jakie można otrzymywać według wynalazku niniejszego, można stosować do najrozmaitszych celów. Tak np. imidazole albo pirymidyny o małym ciężarze cząsteczkowym stosuje się do wytwarzania środków leczniczych albo produktów przejściowych, natomiast substancje o większym ciężarze cząsteczkowym, jak np. zawierające co najmniej jeden łańcuch alifatyczny o co najmniej 6 atomach węgla, wyróżniają się małym napięciem powierzchniowym w ich rozcieńczonych roztworach wodnych względnie w rozcieńczonych roztworach wodnych ich soli oraz pochodnych takich, jak kwasy sulfonowe. Takie produkty można więc stosować w przemyśle włókienniczym lub w przemyśle uszlachetniania włókien jako środki zwilżające, środki do prania, oczyszczania, wyrównywania, środki emulgujące, zmiękczające lub uodporniające na działanie wody.

Następujące przykłady służą do wyjaśnienia sposobu według wynalazku niniejszego.

Przykład I. 24 części wagowe 2 - metylo - imidazoliny ogrzewa się z 2 częściami wagowymi świeżo zredukowanego miałko rozdrobnionego niklu mieszając w temperaturze 170 — 200°C. Już w temperaturze

170°C zachodzi silne wywiązywanie się wodoru. Po około 1½ godzinnym trwaniu reakcji powstały produkt reakcji oddestylowuje się bezpośrednio od katalizatora pod ciśnieniem 15 mm. Otrzymuje się z dobrą wydajnością bezbarwny destylat. Po dwukrotnym przekrystalizowaniu produktu z benzenu otrzymany 2 - metylo - imidazol posiada punkt topnienia 144,5 — 145,5°C.

Przykład II. 50 części wagowych surowej 2 - undecylo - imidazolinie mieszając ogrzewa się do 170 — 220°C wraz z 5 częściami wagowymi katalizatora niklowego. W temperaturze 170°C następuje energiczne wydzielanie się wodoru. Po upływie 1½ godziny oddestylowuje się produkt reakcji bezpośrednio spod katalizatora pod ciśnieniem 15 mm. Otrzymuje się z dobrą wydajnością bezbarwny destylat, który krzepnie w postaci krystalicznej. Po jednokrotnym przekrystalizowaniu z alkoholu metylowego i małej ilości wody otrzymuje się 2 - undecylo - imidazol w postaci bezbarwnych kryształów o punkcie topnienia 73 — 74°C.

Odwodornianie 2 - undecylo - imidazolinie i otrzymywanie 2 - undecylo - imidazolu można również skutecznie przez ogrzewanie z siarką lub selenem.

Przykład III. 50 części wagowych 2 - heptadecylo - imidazolinie mieszając ogrzewa się do 185 — 240°C z 5 częściami wagowymi katalizatora niklowego. W temperaturze około 210°C następuje energiczne wydzielanie się wodoru. Po upływie około półtorej godziny oddestylowuje się produkt reakcji bezpośrednio pod ciśnieniem 15 mm. Otrzymuje się z dobrą wydajnością bezbarwny destylat, krzepnący na produkt krystaliczny. Po jednokrotnym przekrystalizowaniu z alkoholu metylowego otrzymuje się 2 - heptadecylo - imidazol (w postaci pięknych kryształów) o punkcie

topnienia 83 — 84°C. Produkt ten rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie solnym tworząc pniące się roztwory.

Przykład IV. 25 części wagowych czterohydro - 2 - metylo - pirymidyny mieszając ogrzewa się z 3 częściami wagowymi świeżo zredukowanego mialka rozdrobnionego niklu do temperatury 150 — 180°C. Po upływie około 1½ godziny produkt reakcji oddestylowuje się bezpośrednio pod zwykłym ciśnieniem. Otrzymuje się z dobrą wydajnością bezbarwny destylat, topniejący poniżej 0°C i odpowiadający 2 - metylo - pirymidynie.

Przykład V. 50 kg przędzy bawełnianej farbuje się w ciągu 1 godziny w temperaturze wrzenia w kąpieli, zawierającej 1,5 kg czerwieni chlorantynowej 8 BN (Schultz, Farbstofftabellen, wyd. VII, nr 425), 1 000 litrów wody, 0,5 kg węglanu sodowego i 15 kg krystalicznego siarczanu sodowego, następnie płucze się i traktuje kąpielą, zawierającą 1 000 litrów wody i 0,5 kg chlorowodoru produktu, otrzymanego według przykładu III. Tak wytworzone zabarwienie jest szczególnie odporne na działanie wody.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób odwodorniania zasad heterocyklicznych, które w tym samym pierścieniu zawierają co najmniej 2 atomy azotu oraz są podstawione nie więcej niż dwoma rdzeniami aromatycznymi, znamienny tym, że takie związki ogrzewając do wyższych temperatur traktuje się katalizatorami działającymi odwodorniająco względnie środkami odciągającymi wodór.

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