



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.06.77 (P. 199249)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 15.01.79

Opis patentowy opublikowano: 15.02.1982

Int. Cl.² C07D 231/06

CZYTELNIJA

Urzedu Patentowego

Twórcy wynalazku: Jarogniew Broniarz, Juliusz Pernak, Maciej Puja-
nek, Sławój Kucharski

Uprawniony z patentu: Politechnika Poznańska, Poznań (Polska)

Sposób wytwarzania nowych pochodnych soli imidazoliniowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych pochodnych soli imidazoliniowych wykazujących właściwości powierzchniowo czynne i dezynfekcyjne.

Aktywność powierzchniowa soli amoniowych, do których zalicza się też sole imidazolinowe znana jest już od dłuższego czasu. Sole te są dobrze rozpuszczalne w wodzie, działają bakteriobójczo i dobrze adsorbują się na granicy faz. Stwierdzono, iż wykazują duże powinowactwo do włosów, są stabilne i mogą być używane w kompozycjach z różnymi dodatkami pomocniczymi. Toksyczność soli amoniowych jest stosunkowo niska. Najczęściej są one stosowane w przemyśle tekstylnym i gospodarstwie domowym jako zmiękczacze i antystatki. Stosowane są również jako skuteczne środki bakteriobójcze i grzybobójcze w różnych preparatach dezynfekcyjnych i dezynfekcyjno-myjących, a także jako środki konserwujące drewno i inne produkty handlowe.

Ostatnio zaczęto używać soli amoniowych przy flotacji rud siarkowych, tlenowych i fosforanowych. Duże znaczenie mają sole amoniowe jako składniki różnych wyrobów kosmetycznych jak: szampony, preparaty do pielęgnacji włosów, kremy, wody do płukania ust, wody po goleniu itp.

Do tej pory nie opisano soli imidazoliniowych z rodnikami alkilotiometylowymi.

Według wynalazku stwierdzono, że nowe pochodne soli imidazoliniowych o ogólnym wzorze 1, w

2

którym R_1 oznacza grupę alkilową prostolaniczną lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą, zawierającą od 1 do 24 atomów węgla; R_2 oznacza niską grupę alkilową lub atom wodoru; X oznacza atom chlorowca, wykazujący interesujące właściwości powierzchniowo czynne i dezynfekcyjne.

Nowe pochodne soli imidazoliniowych o ogólnym wzorze 1 wytwarza się według wynalazku przez reakcję tioeteru chlorowcometylowoalkilowego o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 i X mają wyżej podane znaczenie, z pochodnymi imidazolu o ogólnym wzorze 3, w którym R_2 ma wyżej podane znaczenie. Reakcję można prowadzić bądź to bez rozpuszczalnika bądź też z rozpuszczalnikiem polarnym lub niepolarnym, w zakresie temperatur 0 do 160°C przy stosunku molowym tioeteru chlorowcometylowoalkilowego do pochodnej imidazolu równym 1:5 do 5:1. Czyste sole nie zawierające produktu ubocznego — tioacetalu, otrzymuje się na drodze krystalizacji z rozpuszczalnika polarnego.

Duża reaktywność tioeteru chlorowcometylowoalkilowego pozwala otrzymać sól imidazolinową w stosunkowo krótkim czasie z ilościową wydajnością w temperaturach umiarkowanych.

Stosowane w sposobie według wynalazku jako substraty tioetery chlorowcometylowoalkilowe otrzymuje się z reakcji odpowiedniego tioalkoholu i aldehydu mrówkowego w obecności chlorowc-wodoru (J. Broniarz, J. Szymanowski, J. Pernak,

M. Pujanek — Przemysł chemiczny — 56 (6) Nr 5, str. 253—255 (1977).

Uzyskane sposobem według wynalazku halogenki 3-alkilotiometylo-1-alkilimidazolinowe są higroskopijnymi cieczami olejnymi lub związkami krystalicznymi łatwo rozpuszczającymi się w wodzie. W wodzie twardej nie tworzą zawieszin.

Otrzymane sposobem według wynalazku nowe sole amoniowe mogą być stosowane do wyrobu środków powierzchniowo czynnych pojedynczo albo w mieszaninach zawierających równocześnie kilka tych związków, jak również w mieszaninie z substancjami stosowanymi zwykle w tego rodzaju środkach. W mieszaninie z innymi znanymi nie jonowymi środkami powierzchniowo czynnymi, takimi jak polioksyetylenowane alkohole tłuszczowe lub polioksyetylenowane alkilofenole, stanowią one skuteczne preparaty myjące, myjąco-dezynfekcyjne i dezynfekcyjne.

Ponadto substancje o ogólnym wzorze 1 mogą być stosowane w roztworach wodnych oraz w mieszaninie z rozpuszczalnikami organicznymi, a także z substancjami stałymi, takimi jak pigmenty, sole organiczne i nieorganiczne.

Związki o ogólnym wzorze 1 mogą też znaleźć zastosowanie do środków ochrony roślin, a ze względu na ich właściwości antyelektrostatyczne, bakteriobójcze i powierzchniowe mogą one znaleźć szerokie zastosowanie jako składniki do środków pomocniczych w przemyśle, zwłaszcza włókienniczym. Z uwagi na fakt, że związki o ogólnym wzorze 1 są inhibitorami korozji w środowisku obojętnym i kwaśnym mogą one być zastosowane jako środki pomocnicze i dodatki do powłok ochronnych, a ponadto mogą one być dodawane jako inhibitory korozji do różnych agresywnych cieczy podczas ich transportu i magazynowania.

Przykład I. Tioeter chlorometylowo-n-dodecyłowy. Przez mieszaninę zawierającą 606 g tioalkoholu n-dodecyłowego i 108 g paraformaldehydu oraz 1200 cm³ benzenu przepuszczono bezwodny chlorowódor w temperaturze 4°C przy energicznym mieszanii mechanicznym. Z chwilą wyrównania się przepływu chlorowodoru przed i za reaktorem reakcję uznano za zakończoną. Otrzymaną emulsję osuszono przy pomocy bezwodnego siarczanu sodowego. Zaabsorbowane związki na siarczanie wymyło absolutnym eterem etylowym. Eter i benzen oddestylowano. Otrzymany produkt poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w celu wyodrębnienia czystego tioeteru chlorometylowo-n-dodecyłowego mającego postać bezbarwnej cieczy.

Chlorek 3-dodecyłotiometylo-1-metyloimidazolinowy. Do kolby trójszyjnej o pojemności 500 cm³ zaopatrzonej w mieszadło wprowadzono 79 cm³ (1 mol) 1-metyloimidazolu i 215 cm³ (1 mol) destylowanego tioeteru chlorometylowo-n-dodecyłowego.

Reakcję prowadzono w 70°C przy intensywnym mieszanii mechanicznym przez dwie godziny. Wydajność procesu była bliska 100%. Otrzymany produkt przekrystalizowano z bezwodnego acetonu.

5 Temperatura topnienia chlorku 3-dodecyłotiometylo-1-metyloimidazolinowego wynosiła 50 do 52°C. Badania skuteczności działania otrzymanego chlorku wobec drobnoustrojów wykonano na 14 wybranych szczepach. Do badań użyto bulionu mięsnego. 10 Uzyskane wartości M.I.C. (Minimal Inhibitory Concentration) po 48 godzinach inkubacji zamieszczono w tabeli 1. Jak wynika z tabeli 1 otrzymany chlorek zdecydowanie lepiej działa w stosunku do ziarnkowców, pałeczek, grzybów i laseczek niż obecnie znany i stosowany w Polsce, jako jedyny z soli amoniowych, bromek dodecyldwumetylobenzylamoniowy.

W celu określenia własności powierzchniowo czynnych określono CMC, własności pianotwórcze i zwilżające otrzymanej soli. CMC wynosi 0,125%, napięcie powierzchniowe dla CMC równe 39 dyn/cm, wysokość piany po 1 min.; H₁=16 cm, trwałość piany 8%, zdolność zwilżania 2 g/dcm³.

Przykład II. Tioeter chlorometylowo-n-oktyłowy. Przez mieszaninę zawierającą 4388 g tioalkoholu n-oktyłowego i 108 g paraformaldehydu przepuszczono bezwodny chlorowódor w temperaturze bliskiej 0°C do chwili wyrównania się przepływu chlorowodoru przed i za reaktorem. Otrzymaną emulsję osuszono bezwodnym siarczanem sodowym. 30 Zaabsorbowane związki na siarczanie wymyło absolutnym eterem etylowym. Eter oddestylowano, a pozostałość poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano czysty tioeter chlorometylowo-n-oktyłowy mający postać bezbarwnej cieczy. 35

Chlorek 3-oktyłotiometylo-1-metyloimidazolinowy. Do kolby trójszyjnej o pojemności 1000 cm³ zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i termometr wprowadzono 202 cm³ (1 mol) tioeteru chlorometylowo-n-oktyłowego, 450 cm³ bezwodnego dwumetylosulfotlenku i 79 cm³ (1 mol) 1-metyloimidazolu. Reakcję prowadzono w temperaturze 80°C przy intensywnym mieszanii mechanicznym. Dwumetylosulfotlenek oddestylowano, a pozostałość 45 oczyszczoną na drodze krystalizacji z bezwodnego acetonu w niskich temperaturach. Otrzymano chlorek 3-oktyłotiometylo-1-metyloimidazolinowy n_D²⁰=1,333).

Skuteczność działania otrzymanego chlorku wobec drobnoustrojów zbadano na 14-tu szczepach. Wartość M.I.C. po 48 godzinach inkubacji zamieszczono w tabeli 1.

Ponadto przebadano własności powierzchniowe:

— napięcie powierzchniowe — 68 dyn/cm dla roztworu 0,1%

— wysokość piany po 1 minucie, H₁=2 cm,

— trwałość piany 25%

— zdolność zwilżania 1,5 g/dcm³

Tabela 1

Wartości M.I.C. ustalone po 49 godzinach inkubacji z uwzględnieniem przynależności grupowej szczepów

Grupy	Szczepy	Związek			
		1	2	3	4
Ziaren- kowce	Staphylococcus aureus 209P	23,44	0,36	5,86	1,46
	Sarcina lutea ATCC 9341	11,72	0,0001	5,86	0,09
	Gafftyka tetragena PZH 2/49	2,93	0,003	2,93	0,36
	Staphylococcus albus 614	11,72	0,36	0,36	5,86
	Streptococcus faecalis 8040	46,88	1,46	23,44	2,91
	Streptococcus pyogenes C.R.	5,86	0,01	0,36	5,86
	Wartość średnia M.I.C. dla grupy ziarenkowców	17,09	0,37	6,47	2,76
Pałeczki	Pseudomonas aeruginosa A-52	750	93,75	750	375
	Klebsiella pneumoniae 138	187,5	11,72	93,75	11,72
	Escherichia coli 503	93,75	5,86	93,75	11,72
	Serratia marcescens 6/46	375	93,75	375	750
	Serratia marcescens 76	5,86	0,006	1,46	5,86
	Wartość średnia M.I.C. dla grupy pałeczek	282,42	41,02	262,79	230,86
Grzyby	Candida albicans 505	187,5	5,86	23,44	5,86
	Rhodothorula glutinis 29	23,44	0,36	23,44	5,86
Wartość średnia M.I.C. dla grupy grzybów		105,47	3,11	23,44	5,86
Laseczki	Bacillus subtilis 32	23,44	0,02	5,86	5,86

1 — chlorek 3-oktylotiometylo-1-metyloimidazolinio wy

2 — chlorek 3-dodecyloiometylo-1-metyloimidazolinio wy

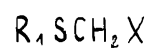
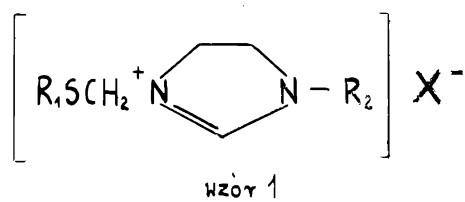
3 — chlorek 3-oktylotiometylo-1-etyloimidazolinio wy

4 — bromek dodecyldwumetylobenzyloamoniowy — znana sól amoniowa.

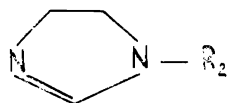
Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowych pochodnych soli imidazolinowych o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza grupę alkilową prostolaniczną lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą zawierającą 1—24 atomów węgla, R_2 oznacza niską grupę

³⁵ alkilową lub atom wodoru, a X — atom chlorowca, **znamienny tym**, że tioeter chlorowcometylowoalkilowy o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 i X mają wyżej podane znaczenia poddaje się reakcji z ⁴⁰ pochodną imidazolu o ogólnym wzorze 3, w którym R_2 ma wyżej podane znaczenie.



Wzór 2



Wzór 3