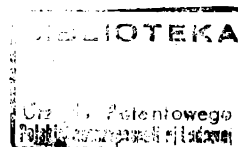


Warszawa, 16 lutego 1939 r.

URZĄD PATENTOWY



CO7 d 49/34²



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 27724.

Kl. 12 p, 9.

Edmund Waldmann
(Klosterneuburg, Niemcy)
i August Chwala
(Wiedeń, Niemcy).

Sposób wytwarzania imidazolin o dużym ciężarze cząsteczkowym.

Zgłoszono 3 kwietnia 1937 r.

Udzielono 12 grudnia 1938 r.

Pierwszeństwo: 4 kwietnia 1936 r. (Austria).

Wykryto, że otrzymuje się w bardzo prosty sposób imidazolinę o dużym ciężarze cząsteczkowym, podstawione przy 2 atomie węgla resztami alifatycznymi, jeśli będzie się ogrzewało do wyższych temperatur, zwłaszcza powyżej 230°C, mieszanki, składające się z wyższych kwasów tłuszczowych i z zasad zawierających jedną pierwszorzędową grupę aminową i drugą pierwszorzędową lub drugorzędową grupę aminową, które znajdują się względem siebie w położeniu 1,2, oraz z soli wytworzonych z mocnych kwasów i takich zasad.

Jako zasady z jedną pierwszorzędową grupą aminową i drugą pierwszorzędową lub drugorzędową grupą aminową w poło-

żeniu 1,2 względem siebie można podać: etylenodwuaminę, ponadto takie produkty, jak dwuetylenotrójamina, trójetilenocztroamina, czteroetylenopięcioamina itd., następnie takie homologi etylenodwuaminy, jak 1,2 - propylenodwuamina, 2,3 - butylenodwuamina, *N* - metyloetylenodwuamina itd.

Jako mocne kwasy, tworzące sole, stosuje się przede wszystkim kwasy mineralne, jak np. kwasy chlorowcowodorowe.

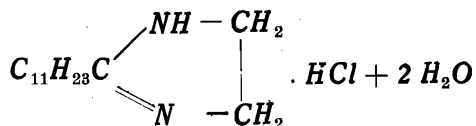
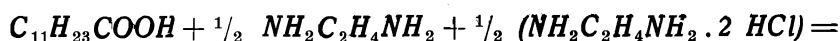
Jako wyższe kwasy tłuszczowe stosuje się kwasy alifatyczne o więcej niż 8 atomach węgla w cząsteczce, jak np. kwas lau-rynowy, kwas stearynowy, palmitynowy, olejowy, następnie mieszaniny tych kwasów,

otrzymywane podczas zmydlania tłuszczów naturalnych, jak oliwy, łoju, oleju palmowego itd., poza tym kwasy cykloalifatyczne, jak np. kwasy naftenowe itd. Kwasy tłuszczowe można zastąpić również ich odpowiednimi pochodnymi, jak estrami, amidami, bezwodnikami albo haloidkami, przy czym zależnie od wyboru pochodnej, przeznaczanej do użytku, można ewentualnie zaniechać stosowania wolnej zasady albo soli tej zasady.

Według szczególnie korzystnego sposobu wykonywania wynalazku niniejszego mieszaniny lub związki, stosowane według wynalazku, ogrzewa się do temperatur 250 — 290°C. Jeśli np. stosuje się mieszaninę kwasu laurynowego, etylenodwuaminy i chlorowodoru etylenodwuaminy, to chlorodurek, tworzący osad na dnie, szybko rozpuszcza się w tej temperaturze już przy bardzo łagodnym mieszaniu powodując

przy tym jednocześnie powstawanie chlorowodoru undecyloimidazoliny. Reakcję tę można również przeprowadzać w temperaturze poniżej 250°C; wówczas ogrzewa się dłużej. Jest rzeczą korzystną stosowanie próżni podczas drugiej połowy przebiegu kondensacji.

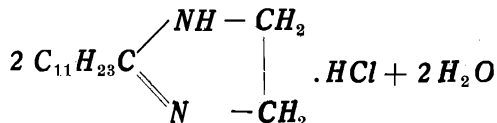
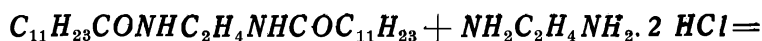
Jeżeli podczas kondensacji zastosuje się, jako materiał wyjściowy, mieszaninę kwasów tłuszczowych, aminy i chlorowodoru aminy, to mieszaninę tych trzech składników dobiera się tak, ażeby na jeden mol kwasu tłuszczowego albo jego pochodnej przypadało co najmniej po jednym molu dwuaminy i kwasu mineralnego, związanego z tą dwuaminą w postaci soli. Przy użyciu 1 mola kwasu laurynowego stosuje się zatem pół mola etylenodwuaminy oraz pół mola chlorowodoru etylenodwuaminy odpowiednio do równania:



i otrzymuje się chlorodurek undecyloimidazoliny.

Jeżeli jako pochodną kwasu laurynowego zastosuje się dwulauroyloetylenodwuaminę, która na jeden mol kwasu laurynowego zawiera pół mola związanej etyleno-

dwuaminy, i ogrzeje jeden mol tego związku dwuacylowego z jednym molem chlorowodoru etylenodwuaminy mniej więcej do 250 — 290°C, to otrzymuje się według równania:



również chlorodurek undecyloimidazoliny z wydajnością prawie równą teoretycznej.

Jeśli natomiast jako materiał wyjściowy zastosuje się chlorodurek jednolauroyloetylenodwuaminy, który na jeden mol

kwasu tłuszczowego zawiera już jeden mol etylenodwuaminy i jeden mol kwasu solnego, to wystarczy sam ten chlorodurek ogrzać do 250° — 300°C, aby z doskonałą

wydajnością otrzymać chlorowoderek undecyloimidazoliny.

Pod działaniem soli aminowych, zwłaszcza ich chlorowodorków, w stosunkowo wysokiej temperaturze reakcji następuje oczywiście rozszczepienie wytworzonych początkowo amidów kwasowych, jak to wynika wyraźnie z przykładu, w którym zastosowano dwulauroyloetylenodwuaminę, a następnie tworzenie się chlorowodorku imidazoliny. Również Philips (Journal of the Chemical Society of London, rocznik 1928, str. 2393 i następne; Chemisches Zentralblatt, 1928, tom 2, str. 2466) przypuszcza, że wytwarzanie benzimidazoli albo imidazoli z acylowych pochodnych odpowiednich dwuamin przez gotowanie z kwasem solnym zachodzi w ten sposób, iż najpierw amid kwasowy zostaje zmydlony i dopiero później następuje tworzenie się benzimidazolu względnie imidazoliny.

Te imidazoliny o większym ciężarze cząsteczkowym są w postaci swych soli łatwo rozpuszczalne w wodzie, pienią się i wykazują dobre właściwości zwilżające. Można je z powodzeniem stosować do polepszania zabarwień na roślinnych materiałach włóknistych.

Do cząsteczki tych związków można sposobami znanymi z patentu francuskiego nr 796 917 wprowadzać grupy sulfonowe. Te sulfoniany imidazoli o dużym ciężarze cząsteczkowym są również bardzo cennymi środkami pomocniczymi w przemyśle włókienniczym, jako środki zwilżające, pieniące, środki do prania, środki emulgujące i rozpraszające.

Przykład I. Do mieszalnika, zaopatrzonego w termometr, wprowadza się:

284 części wagowych kwasu stearynowego,

93 części wagowych chlorowodorku etylenodwuaminy i

56 części wagowych wodzianu etylenodwuaminy.

Mieszaninę tę ogrzewa się do 120°C mieszając. Począwszy od tego punktu w ciągu 90 minut podnosi się temperaturę do 185°C, przy czym w temperaturze 170° — 185°C przedestylowuje niewielką ilość przezroczystej cieczy (wodzianu etylenodwuaminy i wody). Następnie ogrzewa się mieszaninę w ciągu 30 minut do 230°C, a w ciągu dalszych 15 minut — do 290°C. Masę reakcyjną po ewentualnym podniesieniu temperatury do 300°C utrzymuje się w tej temperaturze w ciągu krótkiego czasu, pobierając z niej próbki, które się bada na rozpuszczalność w wodzie. Skoro produkt będzie się już rozpuszczał w wodzie dając roztwory przezroczyste, przerywa się dalsze ogrzewanie i pozostawia się masę reakcyjną do ostygnięcia. Masa reakcyjna, zabarwiona brunatno i krzepnąca w postaci krystalicznej podczas oziębiania, składa się prawie wyłącznie z chlorowodorku heptadecyloimidazoliny.

Wolną zasadę otrzymuje się w znany sposób przez rozpuszczenie chlorowodorku w wodzie i wydzielenie zasady wodorotlenkami potasowców, po czym zasadę bezpośrednio odsącza się albo można ją wyciągnąć benzenem. W celu dalszego oczyszczenia można produkt przekrystalizować z mieszaniny, złożonej z 3 części wagowych alkoholu metylowego i 1 części wagowej wody, przy czym otrzymuje się 2 - heptadecyloimidazolinę wykrystalizowaną w postaci blaszek o punkcie topnienia 94 — 95°C.

Przykład II. W przyrządzie, opisanym w przykładzie I, ogrzewa się mieszaninę, składającą się z

130 g kwasu laurynowego,

40 g wodzianu etylenodwuaminy i

60 g chlorowodorku etylenodwuaminy,

jak opisano w przykładzie I. Gdy próbka masy reakcyjnej będzie się dobrze rozpuszczała w wodzie, przerywa się ogrzewanie. Podczas oziębiania masa reakcyjna

krzepnie w postaci krystalicznej; składa się ona z chlorowodorku 2 - undecyloimidazolin. Zasadę, otrzymaną z tego chlorowodorku w zwykły sposób, można w celu dalszego oczyszczenia przekrystalizować z 50% -owego alkoholu, przy czym otrzymuje się ją w postaci bezbarwnych płatków o punkcie topnienia 82°C.

Przykład III. W przyrządzie, opisanym w przykładzie I, ogrzewa się mieszaninę, składającą się z

140 g kwasu olejowego i

15 g wodzianu etylenodwuaminy do 180°C, przy czym początkowo nieco pniąc się masa po oddestylowaniu wody wrze spokojnie. Po ostudzeniu do 120°C dodaje się jeszcze 15 g wodzianu aminy i ponownie ogrzewa masę reakcyjną do 180°C. Wówczas dodaje się 37,5 chlorowodorku etylenodwuaminy, po czym temperaturę masy reakcyjnej w ciągu 15 minut podnosi się do 280°C i utrzymuje na tym poziomie w ciągu 10 minut. Następnie studzi się masę reakcyjną do 120°C, dodaje jeszcze raz 10 g wodzianu etylenodwuaminy i ogrzewa mieszaninę tę w ciągu 20 minut mniej więcej do 300°C utrzymując tę temperaturę dopóty, aż próbka masy reakcyjnej będzie się dobrze rozpuszczała w wodzie, po czym natychmiast przerywa się ogrzewanie.

W ten sposób otrzymuje się chlorowodorek 2 - heptadecenyloimidazolin jako półstałą brunatno zabarwioną masę, która w wodzie rozpuszcza się z wytworzeniem przezroczystego roztworu mocno pniącego się, z którego w zwykły sposób można wyosobnić zasadę.

Przykład IV.

10 g estru etylowego kwasu olejowego,

2 g wodzianu etyleno - dwuaminy i

3 g chlorowodorku etyleno - dwuaminy

ogrzewa się, jak podano w przykładzie I, z tą różnicą, że masę reakcyjną w celu zmydlenia estru utrzymuje się w ciągu 5 —

10 minut w temperaturze 120 — 130°C. Wodny roztwór chlorowodorku heptadecenyloimidazolin traktuje się małą ilością węgla aktywnego, po czym za pomocą ługu sodowego otrzymuje się z tego roztworu wolną zasadę z bardzo dobrą wydajnością.

Przykład V. 8,5 g dwulauroyloetylenodwuamidu ogrzewa się z 3,3 g chlorowodorku etylenodwuaminy w otwartej kolbie mieszając, przy czym po 5 — 10 minutach mieszanina reakcyjna osiąga temperaturę 270 — 280°C. Następnie ogrzewa się ją w ciągu dalszych 10 minut do 280 — 290°C, przy czym chlorowodorek przeważnie przechodzi do roztworu. Wzięta próbka rozpuszcza się dobrze w wodzie.

Z wodnego roztworu produktu reakcji strąca się za pomocą ługu sodowego undecyloimidazolinę z wydajnością prawie ilościową.

Przykład VI. 10 g chlorowodorku jednolauroyloetylenodwuaminy ogrzewa się w ciągu 5 — 10 minut do 260 — 280°C i w ciągu dalszych 5 — 10 minut do 285 — 295°C. Powstaje chlorowodorek undecyloimidazolin.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania imidazolin o dużym ciężarze cząsteczkowym, znamienny tym, że mieszaninę, składającą się z jednego lub kilku kwasów tłuszczowych o dużym ciężarze cząsteczkowym, ich pochodnych, produktów podstawienia i soli, ogrzewa się do wyższych temperatur, zwłaszcza powyżej 230°C, z etylenodwuaminą, jej homologami i produktami podstawienia w obecności soli wytworzonych z mocnych kwasów i tych amin.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że etylenodwuaminę, jej homologi i produkty podstawienia, dwuacylowane kwasami tłuszczowymi o dużym ciężarze cząsteczkowym, ogrzewa się do

wyższych temperatur z solami wytworzonymi z mocnych kwasów i tych amin.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że sole wytworzone z mocnych kwasów i etylenodwuaminy, jej homologów i produktów podstawienia, jednoacylowanych kwasami tłuszczowymi o du-

żym ciężarze cząsteczkowym, ogrzewa się do wyższych temperatur.

Edmund Waldmann.

August Chwala.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.