

## 246. Edmund Waldmann und August Chwala: Über eine einfache Methode zur Herstellung höhermolekularer Imidazoline.

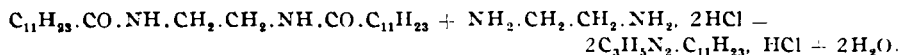
(Aus Wien eingegangen am 13. September 1941.)

Nach Ladenburg<sup>1)</sup> erhält man Lysidin und seine nächsten Homologen beim Destillieren von salzsaurem Äthylendiamin mit etwa zwei Mol. essigsaurem bzw. propion- oder buttersaurem Natrium. Hofmann<sup>2)</sup> erhält Lysidin, indem er Äthylenbisacetamid längere Zeit über seinen Schmelzpunkt, allenfalls im Chlorwasserstoffstrom, erhitzt.

Wir haben uns aus kolloidchemischen Gründen für die von den höheren Fettsäuren stammenden Imidazoline interessiert. Beim Versuch, diese nach einem der vorstehenden Verfahren aufzubauen, mußten wir feststellen, daß diese, die schon bei den niederen Fettsäuren nur mäßige Ausbeuten gaben, bei den höheren Fettsäuren sehr unbefriedigende Ergebnisse zeigten. Wahrscheinlich ist dies darauf zurückzuführen, daß die Diacylamide des Äthylendiamins, die auch bei der Reaktionsweise nach Ladenburg als Zwischenglieder entstehen, in den höhermolekularen Vertretern viel beständiger sind, als in den niederen.

Philipps<sup>3)</sup> kocht Äthylenbisacetamid mit 4-n. Salzsäure und erhält 2-Methyl-4,5-dihydroimidazol (Lysidin). Dilauroyläthylendiamin bleibt dagegen, wie wir gefunden haben, unter den gleichen Bedingungen unverändert; bei höherer Temperatur unter Druck wird es verseift. Auch hier dürfte die größere Beständigkeit des Dilauroyläthylendiamins die Erklärung für sein abweichendes Verhalten sein. Nach einem Verfahren der I. G. Farbenindustrie A.-G.<sup>4)</sup> lassen sich zwar höhere Imidazoline glatt durch Umsetzung der Hydrochloride der Iminoäther höherer Fettsäuren mit Äthylendiamin bei Wasserbadtemperatur erhalten; es war uns aber darum zu tun, von möglichst leicht zugänglichen Stoffen zu den höheren Imidazolinen zu gelangen.

Durch eine einfache Reaktion gelang dies schließlich mit nahezu quantitativer Ausbeute<sup>5)</sup>. Erhitzt man ein Gemenge von 1 Mol. *N,N'*-Dilauroyläthylendiamin mit 1 Mol. Äthylendiaminhydrochlorid kurze Zeit bis auf 280–290°, so löst sich beim Rühren das Äthylendiamindihydrochlorid im geschmolzenen Amid rasch auf, und beim Erkalten erstarrt die homogene Schmelze zu einem Krystallkuchen von Undecylimidazolin-hydrochlorid, das nach folgender Gleichung entstanden ist:



Statt vom Dilauroyläthylendiamin auszugehen, kann man einfacher so vorgehen, daß man 1 Mol. Laurinsäure mit je  $\frac{1}{2}$  Mol. Äthylendiamin und Äthylendiamin-dihydrochlorid allmählich steigend auf 290–300° erhitzt. Es bildet sich ebenfalls in praktisch quantitativer Ausbeute das Undecylimidazolin-hydrochlorid. Um die Reaktion möglichst rasch zu Ende zu führen und das lästige Schäumen während der Kondensation tunlichst zu vermeiden, nimmt man von den Aminkomponenten, vorzugsweise vom Äthylendiamin, einen Überschuß, von diesem 50–100 % der Theorie.

<sup>1)</sup> B. 27, 2952 [1888]; Höchster Farbwerke, Dtsch. Reichs-Pat. 78020.

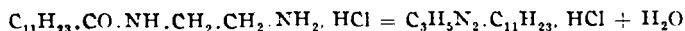
<sup>2)</sup> B. 21, 2333 [1894].

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London 1928, 2393.

<sup>4)</sup> Franz. Pat. 671362; C. 1930 I, 1368.

<sup>5)</sup> Waldmann-Chwala, Dtsch. Reichs-Pat. 664475.

Schließlich kann man das Hydrochlorid des Monolauroyläthylendiamins für sich auf 280—290° erhitzen, wobei es im Sinne der Reaktionsgleichung:



glatt in Undecylimidazolin-hydrochlorid übergeht. Erhitzt man statt des salzsauren Salzes die freie Base, so entstehen nur geringe Mengen Imidazolin, dagegen neben dunkelgefärbten Zersetzungsprodukten viel Dilauroyläthylendiamin.

In den Imidazolinsalzen ist der Imidazolin-Ring recht beständig. Die freien Imidazolin-Basen sind dagegen empfindlich gegen Wasser oder wasserhaltige Lösungsmittel. Durch Aufnahme von Wasser werden, namentlich in der Wärme, unter Ring-Aufspaltung die Monoacylderivate des Äthylendiamins gebildet. Bei der Isolierung und Reinigung der Imidazolin-Basen ist daher rasches Arbeiten bei niedriger Temperatur nötig.

Die aufgefundenen Reaktionen sind vielfacher Anwendung fähig. So kann man die Laurinsäure durch Palmitin-, Stearin-, Dihydroricinol- oder Ölsäure bzw. deren Ester ersetzen. Auch Derivate anderer Säuren, z. B. Dodecylätherglykolsäure, Stearoylglykokoll waren brauchbar.

Das Äthylendiamin läßt sich ebenfalls durch andere 1.2-Diamine ersetzen, wie Propylendiamin, *N*-Methyl-äthylendiamin, *N*-Benzyl-äthylendiamin, *N*-Phenyl-äthylendiamin u. a. An beiden Stickstoffatomen monosubstituierte Äthylendiamine geben glatt Imidazoliniumsalze. So erhält man durch Erhitzen von *N,N'*-Dibenzyl-äthylendiamin, seinem Hydrochlorid und Stearinsäure das 1.3-Dibenzyl-2-heptadecyl- $\Delta^2$ -imidazoliniumchlorid.

Bei Verwendung von *N*-arylierten Äthylendiaminen, z. B. *N*-Phenyl-äthylendiamin, erzielt man den Ringschluß zum Imidazolin am besten nach der im Versuchsteil unter C beschriebenen Arbeitsweise. Das hierzu nötige Ausgangsmaterial, z. B. das *N*-Phenyl-*N'*-stearoyl-äthylendiamin-hydrochlorid, stellt man durch etwa 2-stdg. gelindes Kochen von Stearinsäure mit überschüssigem *N*-Phenyl-äthylendiamin im Kölbchen mit absteigendem Kühler, Abdestillieren des Aminüberschusses im Vakuum, Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol und Abdampfen des so erhaltenen *N*-Phenyl-*N'*-stearoyl-äthylendiamins mit Salzsäure zur Trockne, dar. Beim Behandeln dieses Hydrochlorids nach C bricht man das Erhitzen zur Vermeidung stärkerer Zersetzung sofort ab, wenn sich eine Probe in Wasser klar löst.

Anhangsweise sei erwähnt, daß man bei sinngemäßer Übertragung obiger Reaktionen auf 1.3-Diamine in praktisch quantitativer Ausbeute höhermolekulare Tetrahydropyrimidine erhält.

### Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von A. Martina.)

#### 2-Undecyl-imidazolin.

A) 10 g *N,N'*-Dilauroyl-äthylendiamin und 4 g Äthylendiamin-hydrochlorid werden in einem Kölbchen unter Rühren erhitzt. Die Temperatur wird innerhalb 5—10 Min. auf etwa 270—280° gesteigert und die Schmelze noch 10 Min. auf 280—290° gehalten. Das Äthylendiamin-hydrochlorid geht hierbei größtenteils in Lösung; eine Probe der klaren Schmelze löst sich in Wasser vollkommen auf.

Zur Abscheidung der freien Base wird nach dem Erkalten der aus Undecylimidazolin-hydrochlorid bestehende Krystallkuchen in Wasser gelöst, in der Kälte mit Natronlauge gefällt, mit Äther ausgeschüttelt, mit Kochsalzlösung gewaschen und der Äther verdampft. Die zurückgebliebene Krystallmasse, die bereits ziemlich reines Undecylimidazolin vorstellt, kann zur weiteren Reinigung aus wenig 50-proz. Methylalkohol umkrystallisiert werden. Man erhält Krystallschüppchen von schwach basischem Geruch, die bei 82° schmelzen.

4.630 mg Sbst.: 12.734 mg CO<sub>2</sub>, 5.166 mg H<sub>2</sub>O. — 3.239 mg Sbst.: 0.354 ccm N (22°, 752 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub> (224.2). Ber. C 74.5, H 12.6, N 12.5.

Gef. „ 75.0, „ 12.4, „ 12.5.

B) In ein mit Thermometer und absteigendem Kühler versehenes Rührgefäß werden 40 g Laurinsäure, 12 g Äthylendiamin-hydrat und 18 g Äthylendiamin-hydrochlorid eingefüllt und unter Rühren — mit Vorteil im Stickstoffstrom — zuerst auf 120°, dann innerhalb von etwa 1½ Stdn. auf 190° erhitzt, wobei etwas Destillat erhalten wird, das aus Wasser und überschüssigem Amin besteht. Hierauf wird das Gemisch langsam steigend bis 290° erhitzt (innerhalb etwa ½ Stde.) und 5—10 Min. bei dieser Temperatur belassen. Man nimmt eine kleine Probe und bricht das Erhitzen ab, sobald sie sich in Wasser klar löst. Nach dem Erkalten erstarrt die Schmelze zu einem gelblichen Krystallkuchen, der nahezu ausschließlich aus Undecylimidazolin-hydrochlorid besteht.

C) In einem Kölbchen werden — zweckmäßig im inerten Gasstrom — 10 g Monolauroyläthylendiamin-hydrochlorid in flottem Tempo möglichst rasch auf 280° erhitzt und weitere 5—10 Min. auf 280—290° gehalten. Es entweicht Wasser, und nach dem Erkalten erstarrt die Schmelze zu einem gelblichen bis hellbräunlichen Krystallkuchen von fast reinem Undecylimidazolin-hydrochlorid. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt der daraus abgeschiedenen Base beweisen die Identität, mit der nach A hergestellten Verbindung.

### 2-Heptadecyl-imidazolin.

Es kann z. B. nach B bei Ersatz der Laurinsäure durch Stearinsäure gewonnen werden.

28.4 g Stearinsäure, 7.8 g Äthylendiamin-hydrat und 7.0 g Äthylendiamin-hydrochlorid werden, wie in B angegeben, unter Stickstoff erhitzt. Der größere Überschuß an Amin verhindert das lästige Schäumen. Zum Schlusse erhitzt man im Vak. (16 mm) auf 280—290°. Die Base wird, wie angegeben, isoliert und durch Sublimation im Hochvak. gereinigt.

0.1555 g Base verbr. 10.15 ccm n<sub>10</sub>-Salzsäure (Kjeldahl).

C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub> (308.5). Ber. N 9.08. Gef. N 9.14.

Die Base bildet rein weiße Schuppen, die bei 94—95° schmelzen. Sie ist in Wasser, besonders in heißem Wasser, etwas löslich; die Lösung färbt Phenolphthalein rot.

Die Imidazolin-Basen können mit Salzsäure unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator titriert und quantitativ bestimmt werden.

0.2440 g Base verbr. 7.91 ccm  $n_{10}$ -Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung durch Phenolphthalein.

Ber. (einbasisch) N 4.54. Gef. N 4.54.

Bei der titrimetrischen Imidazolin-Bestimmung darf am Anfang die Salzsäure nur anteilweise zugesetzt werden, da die in Wasser nur wenig löslichen höhermolekularen Basen langsam als Hydrochloride in Lösung gehen. Durch Erwärmen auf etwa 60–70° wird der Lösungsvorgang beträchtlich gesteigert.

Dieses Verhalten ermöglicht im übrigen in einem Gemisch von offenkettigem Monoacyläthylendiamin und Imidazolin den Gehalt an letzterem quantitativ zu bestimmen. Man behandelt zu diesem Zwecke mit einer überschüssigen Menge  $n_{10}$ -Salzsäure und fügt dann so lange  $n_{10}$ -Lauge hinzu, bis Phenolphthalein wieder rot gefärbt wird. Die verbrauchte Säuremenge gibt ein Maß für den Gehalt an Imidazolin, da Monoacyläthylendiamine unter diesen Versuchsbedingungen keine Salzsäure binden.

## 247. G. V. Schulz: Über die Aktivierungsenergien der 1.4- und der 1.2-Polymerisation des Butadiens\*).

[Aus d. Forschungsabteil. für makromolekulare Chemie d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 19. September 1941.)

Vor einiger Zeit teilten K. Ziegler, H. Grimm und R. Willer<sup>1)</sup> Versuche über die Polymerisation des Butadiens unter der Einwirkung von Lithiumbutyl mit, in denen die Bedingungen, unter denen 1.4- bzw. 1.2-Addition eintrat, näher untersucht wurden. Die Struktur der niederen Polymeren wurde in der Weise analysiert, daß diese nach Abspaltung des Alkalimetalls hydriert wurden, und dann das Mengenverhältnis der so entstandenen normalen und verzweigten Paraffine festgestellt wurde. Nach Addition von 2 Molekülen Butadien findet man dann, wenn das erste Butadien in 1.4-Stellung eingebaut ist,  $n$ -Dodekan, dagegen bei 1.2-Einbau Äthyldekan. Die Autoren kamen hierbei zu dem Ergebnis, daß das Verhältnis von 1.4- zu 1.2-Addition stark von der Temperatur, dagegen annähernd nicht von der Art des Lösungsmittels und der Zugabegeschwindigkeit des Butadiens abhängt. Aus ihren Versuchen ergibt sich, daß bei –50° 95% Äthyldekan und 5% Dodekan entstehen; bei +100° sind die entsprechenden Mengen 20 bzw. 80%.

Aus diesen Versuchen ist zu schließen, daß die 1.4-Addition eine höhere Aktivierungswärme und Aktionskonstante besitzt als die 1.2-Addition. Aus den obigen Angaben läßt sich die Differenz der Aktivierungsenergien und der Quotient der Aktionskonstanten der beiden Anlagerungsarten in folgender Weise berechnen. Das Verhältnis  $\alpha$  der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten  $v_{1.4}$  und  $v_{1.2}$  ist gleich dem Mengenverhältnis der beiden entstandenen Additionsprodukte  $m_{1.4}$  und  $m_{1.2}$ , also

$$\alpha = \frac{v_{1.4}}{v_{1.2}} = \frac{m_{1.4}}{m_{1.2}} \quad (1)$$

\*) XIII. Mitteil. über die Kinetik der Kettenpolymerisationen; XII. Mitteil.: G. V. Schulz u. F. Blaschke, Ztschr. Elektrochem. 47, im Druck [1941]. Gleichzeitig 283. Mitteil. über makromolekulare Verbindungen; 282. Mitteil.: H. Staudinger, II. Stock u. K. F. Dämisch, Melland. Textilber., im Druck.

<sup>1)</sup> A. 542, 90 [1939].