

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. Исагулянц, академик АН Армянской ССР, З. Д. Кустанович и Р. С. Боева

Исследование реакции конденсации этилендиамина  
 с монокарбоновыми кислотами

(Представлено 16/VI 1966)

Чрезвычайно перспективной основой для синтеза присадок к нефтепродуктам и топливам являются замещенные имидазолины. Доступность сырья, их хорошие антиокислительные и антикоррозийные свойства, привлекают внимание многих исследователей (1-2).

Некоторые авторы указывают на то, что они являются поверхностно-активными веществами (3).

Несмотря на значительное число патентов, в литературе отсутствуют данные по синтезу и свойствам полученных замещенных имидазолинов. Лишь в некоторых патентах приведены условия синтеза (4-5).

Авторы (5) получали алкилазамещенные имидазолины путем длительного нагревания монокарбоновых кислот с соответствующими полиэтилендиаминами в течение 8-16 часов при температуре 250-300°C.

В связи с этим для простейших имидазолинов, не замещенных в положении-1, нами изучена реакция, конденсации этилендиамина с монокарбоновыми кислотами, определены условия синтеза, физико-химические свойства.

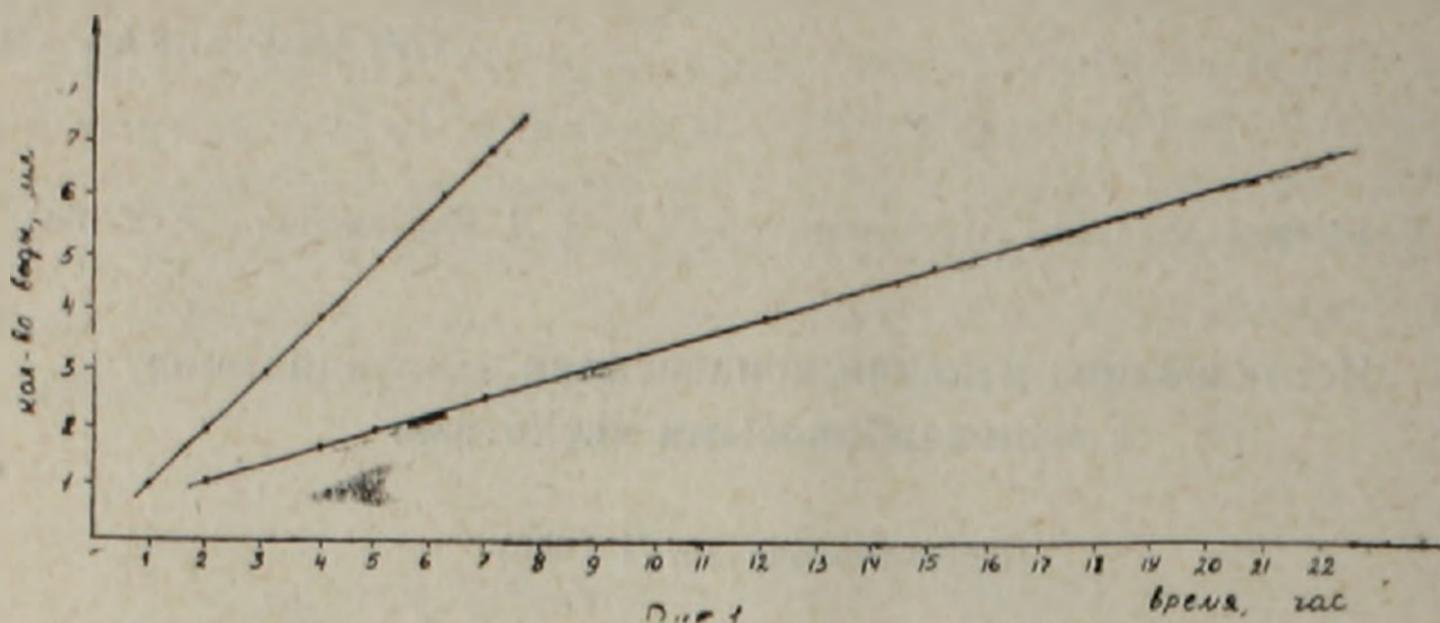
В отличие от описанной в литературе термической конденсации, мы вели конденсацию этилендиамина с монокарбоновой кислотой в присутствии катализатора катионообменной смолы марки КУ-2.

Для выявления преимущества каталитического способа нами был поставлен ряд опытов в присутствии катализатора и в его отсутствии. Исследование вели на примере конденсации уксусной, масляной и валеариановой кислот с этилендиамином.

При одних и тех же условиях (количество реагирующих веществ, температура) реакция в отсутствие катализатора протекала очень медленно (22 часа), в то время как конденсация в присутствии катионообменной смолы КУ-2 длилась всего 5 часов (6). Конец реакции определяли по количеству выделившейся воды (7 мл) теоретически должно выделиться 7.2 мл (фиг. 1):

Как видно из графика, катализатор оказывает большое влияние на ход реакции, сокращая время ее в 4 раза.

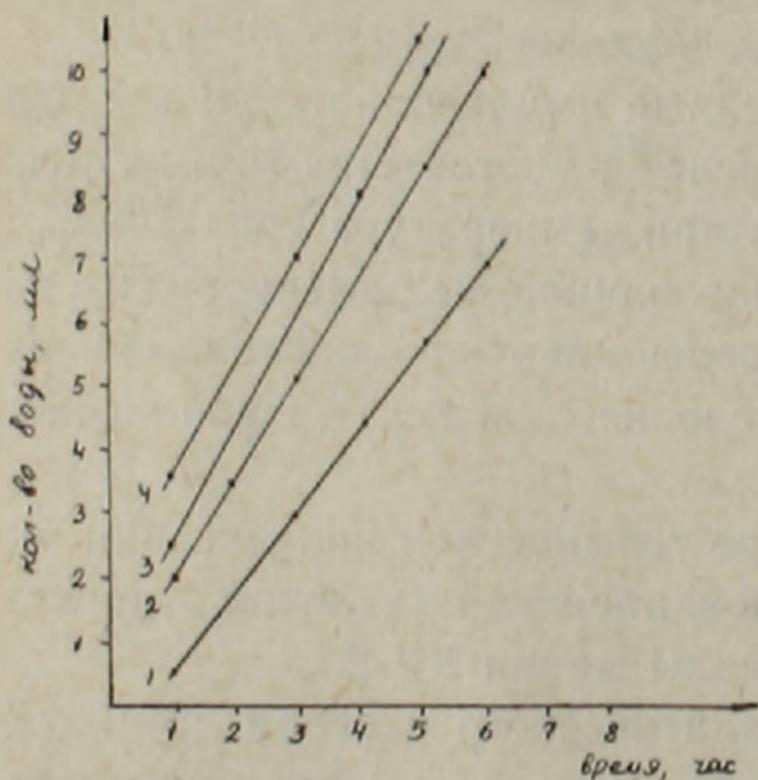
Для определения оптимальных условий реакции (влияние температуры, количества катализатора и кратности его использования) поставлен ряд опытов. В качестве растворителя брали бензол, толуол и ксилол.



Фиг. 1. Исследование скорости реакции конденсации этилендиамина с уксусной кислотой.

Оптимальная температура реакции 80—100°C.

Для определения оптимального количества катализатора реакцию вели при 20, 25, 40 и 50% катионообменной смолы КУ-2 по отношению к смеси исходных веществ. Результаты опытов приведены в табл. 1 и на фиг. 2.



Фиг. 2. Влияние количества катализатора КУ-2 на скорость реакции: 1 — 20% КУ-2; 2 — 25% КУ-2; 3 — 40% КУ-2; 4 — 50% КУ-2.

Теоретическое количество выделившейся воды при взаимодействии 0,3 моля кислоты и 0,3 моля этилендиамина, составляет 10,8 мл.

Оптимальное количество катализатора в расчете на исходную смесь составляет 25%.

В табл. 2 приведены результаты исследования активности катализатора при его многократном использовании.

Установлено, что при 3-х и 4-х кратном циклах использования катионита каталитическая активность его увеличивается.

Синтез имидазолонов. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с водоотделительной ловушкой и капельной воронкой, загружали 0,2 моля соответствующей кислоты, 25% катионообменной смолы КУ-2 и 50 мл растворителя (бензол или толуол).

Смесь нагревали на силиконовой бане до растворения кислоты. После этого по каплям добавляли 0,2 моля этилендиамина. Конец реак-

Влияние количества катализатора на скорость реакции

Показатели	Количество катализатора в %			
	20	25	40	50
Количество выделившейся воды (мл)	7	10,0	10,0	10,5
Время реакции (час)	6	6	5	5

Таблица 2

Активность катализатора при его многократном использовании

Показатели	Кратность использования катализатора (циклы)				
	1	2	3	4	5
Количество выделившейся воды (мл)	7,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Время реакции (час)	7	7	6	5	8

ции определяли по объему выделившейся воды (7 мл) (стехиометрическое количество — 7,2 мл).

Реакционную смесь после окончания реакции отфильтровывали от катализатора и подвергали разгонке в вакууме (в случае кислот  $C_2—C_{10}$ ) или перекристаллизовывали (в случае кислот  $C_{10}—C_{20}$ ).

В табл. 3 приведены физико-химические свойства полученных имидазолинов.

Таблица 3

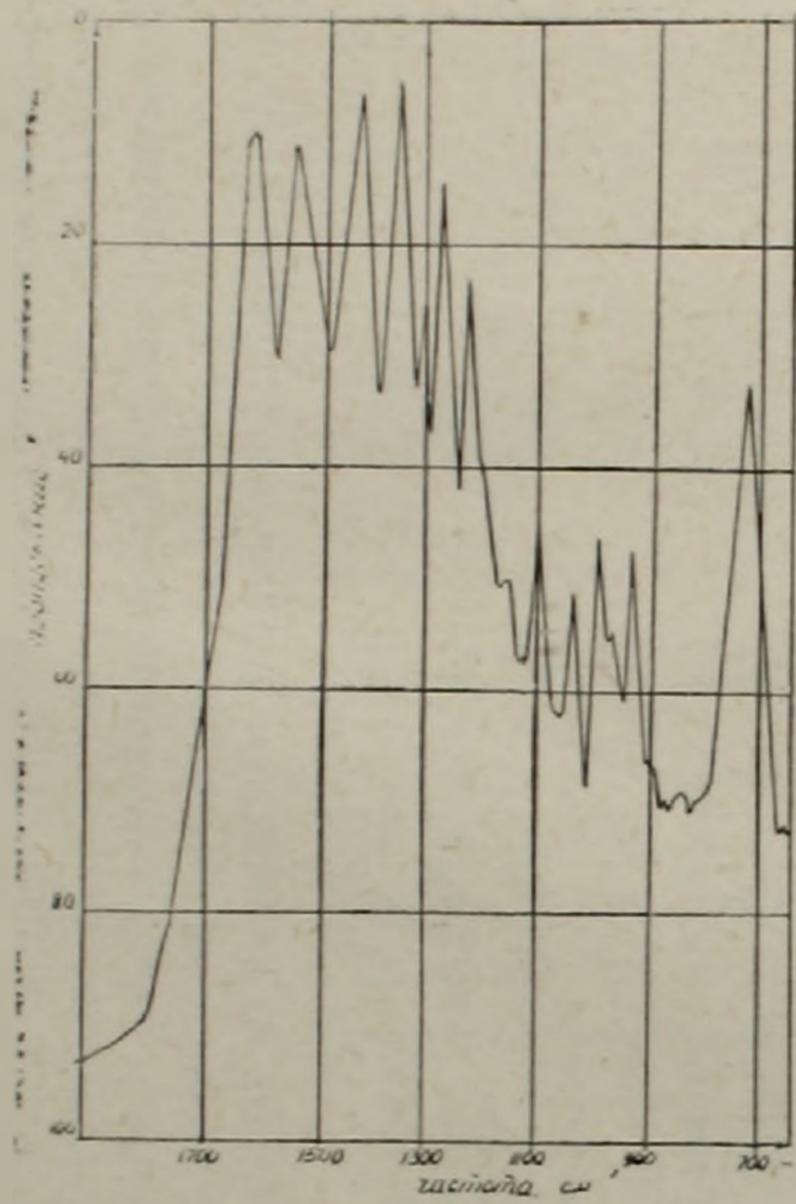
Физико-химические свойства полученных имидазолинов

Название	Формула	Т плав.	Содержание азота %		Выход от теоретического, %
			найдено	вычислено	
1. 2-метилимидазолин	$C_4H_6N_2$	105	33,13	33,25	71,5
2. 2-пропилимидазолин	$C_6H_{12}N_2$	35	25,57	25,20	73,0
3. 2-нопилимидазолин	$C_{12}H_{24}N_2$	71	14,70	14,25	64,0
4. 2-децилимидазолин	$C_{12}H_{26}N_2$	79	13,50	13,30	51,5
5. 2-тетрадецилимидазолин	$C_{17}H_{34}N_2$	92	11,25	10,50	68,0
6. 2-пентадецилимидазолин	$C_{18}H_{36}N_2$	82	10,24	10,10	61,0
7. 2-гептадецилимидазолин	$C_{19}H_{38}N_2$	95	9,42	9,6	82,0
8. 2-октадецилимидазолин	$C_{21}H_{42}N_2$	97	8,04	8,50	75,0

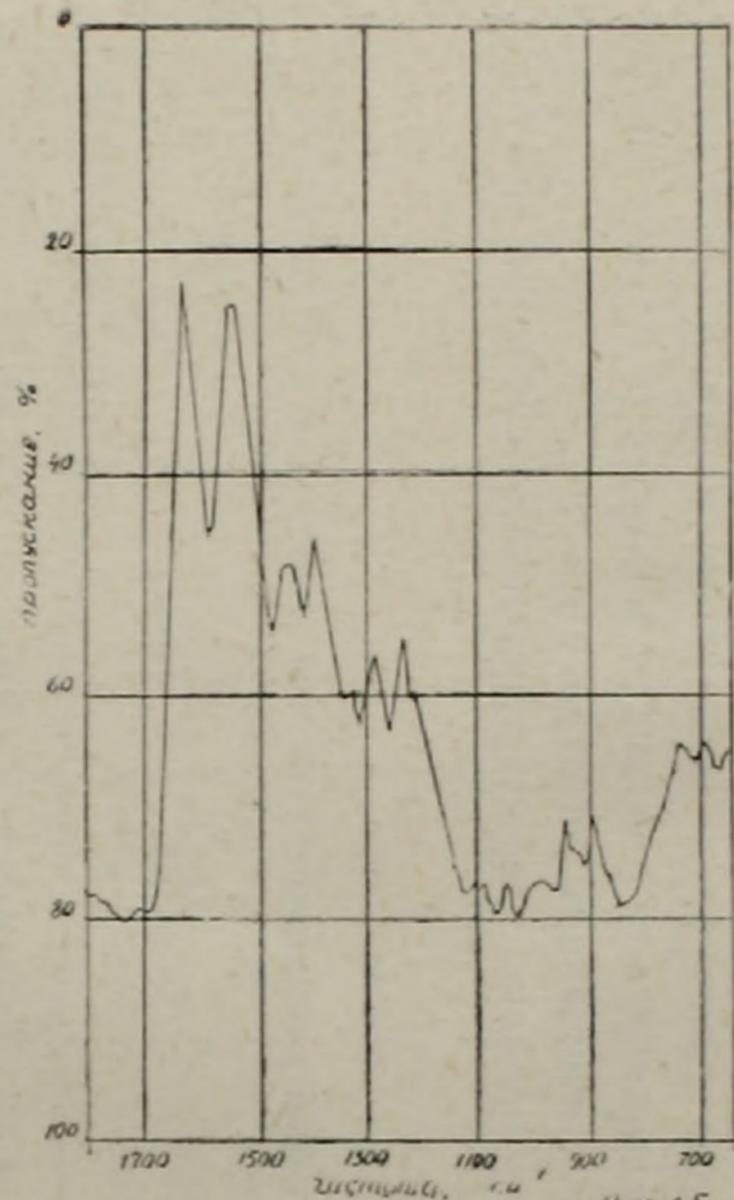
Для некоторых из них сделан полный элементарный анализ, результаты которого приведены в табл. 4.

Приведенные в табл. 1 имидазолины охарактеризованы по инфракрасным спектрам.

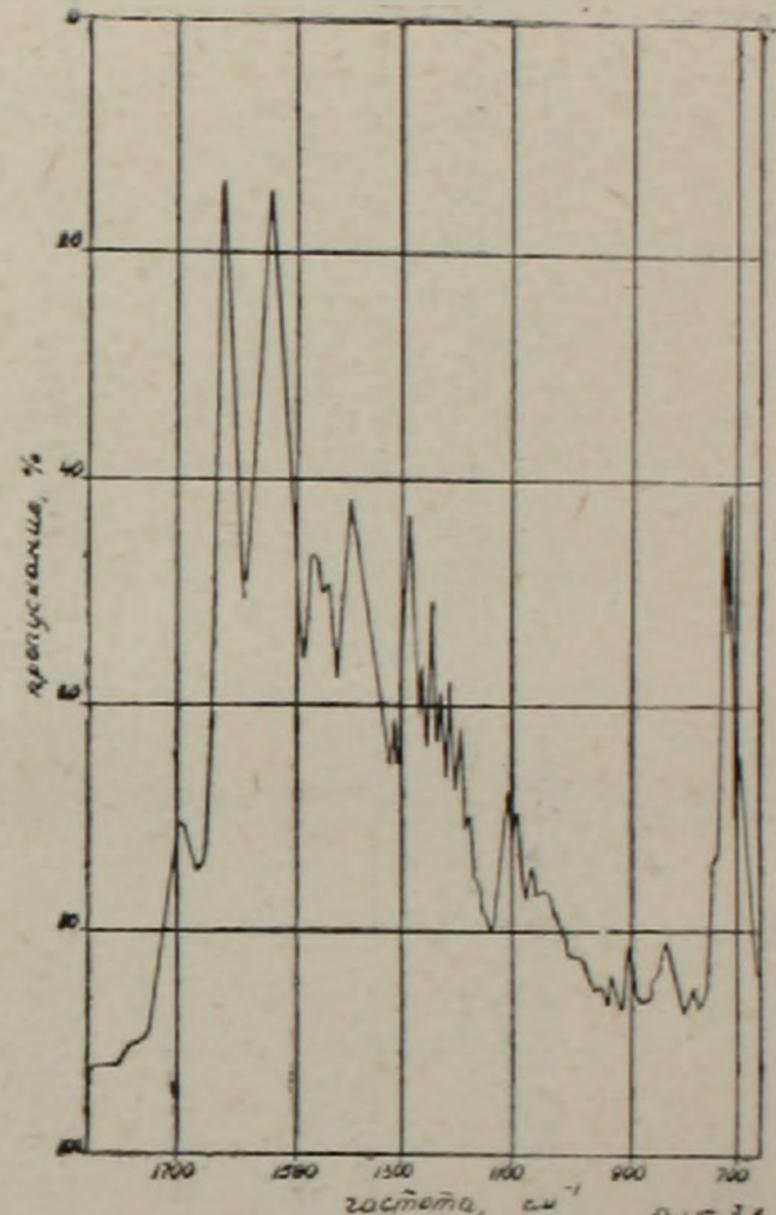
Так как в целом спектры замещенных имидазолинов идентичны, мы решили привести только некоторые из них. Спектры 2-метилимидазолина, 2-пропилимидазолина и 2-октадецилимидазолина приведены на фиг. 3.



а



б



в

Фиг. 3. Инфракрасные спектры алкилимидазолинов: а — метилимидазолина; б — пропилимидазолина; в — октадецилимидазолина.

## Элементарный анализ некоторых имидазолинов

Название	Формула	Элементарный анализ					
		Углерод		Водород		Азот	
		найден.	выч.	найден.	выч.	найден.	выч.
2-метилимидазолин	$C_4H_8N_2$	57,10	57,14	9,52	9,50	33,13	33,25
2-децилимидазолин	$C_{13}H_{26}N_2$	74,24	74,50	12,46	12,40	13,50	13,30
2-октадецилимидазолин . . . . .	$C_{21}H_{42}N_2$	78,06	78,50	12,97	13,0	8,01	8,50

Запись проводилась на двухлучевом регистрирующем спектрофотометре ИКС-14 в области NaCl. Спектры 2-метилимидазолина и 2-октадецилимидазолина записаны в виде эмульсии в вазелиновом масле, нанесенной слоем на окошки КВг, а 2-пропилимидазолина—в виде чистой жидкости, помещенной между крышками КВг.

В литературе (7) имеются указания, что алифатические соединения, имеющие связь  $C=N$  в области валентных колебаний этой связи характеризуются полосой с частотой  $1670\text{ см}^{-1}$ . Здесь же указывается, что для связи  $C=N$  в циклических соединениях характерно понижение частоты до  $1640-1600\text{ см}^{-1}$ . Во всех идентифицируемых спектрах в этой области появляется полоса с частотой  $1620-1610\text{ см}^{-1}$ , которая, видимо, и обусловлена колебаниями связи  $C=N$  имидазолинового кольца. Характеристическую полосу в области  $1550-1500\text{ см}^{-1}$ , очевидно, следует отнести к деформационным колебаниям  $N-N$  связи (8). Появление полос в области  $1450-1200\text{ см}^{-1}$ , а также в области  $720\text{ см}^{-1}$  в спектре 2-метилимидазолина связано с применением вазелинового масла, в спектре которого имеются полосы только в этой области.

Таким образом, на основании физико-химических свойств и инфракрасных спектров установлено, что при конденсации этилендиаминов с монокарбоновыми кислотами на катионите КУ-2 образуются алкализамещенные имидазолины.

Выводы. 1. Впервые исследована реакция циклоконденсации этилендиамина с монокарбоновыми кислотами в присутствии катионообменной смолы КУ-2.

2. Доказано преимущество каталитического способа по сравнению с термическим—значительное сокращение времени реакции и увеличение выхода продуктов реакции.

3. Идентифицированы и охарактеризованы по физико-химическим свойствам и инфракрасным спектрам 2-R-замещенные имидазолины.

Московский институт  
нефтехимической и газовой промышленности  
им. Губкина

## Էրիլենդիամինի մոնոկարբոնատների հետ կոնդենսացման ուսուցիչային ուսումնասիրությունը

Նավթային պրոդուկտների որակը բարձրացնելու նպատակով նրանց ավելացվող նյութերի սինթեզի համար մեծ հետաքրքրություն են ներկայացնում տեղակալված իմիդազոլինները:

Սույն աշխատանքում ցույց է տրված, որ այդ շարքի միացությունները կարելի է ստանալ կոնդենսացնելով էրիլենդիամինը մոնոկարբոնատների հետ  $KY-2$  խոնափոխանակիչ խեղձ ներկայությամբ:

Ապացուցված է, որ կատալիտիկ հղանակը ունի առավելություններ ջերմային եղանակի նկատմամբ (ոսակցիայի տեղություն կրճատում, էլքի բարձրացում):

Սինթեզված 2-այլիլ տեղակալված իմիդազոլինները բնորոշված են ֆիզիկոքիմիական հատկանիշներով և ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիայի տվյալներով:

### Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ի Կ Ը Ն ՈՒ Թ Յ ՈՒ Ն

<sup>1</sup> E. Milberger, пат. США 2828260 (1958). <sup>2</sup> A. O'kelly, пат. США 2907646 (1959). <sup>3</sup> A. Sterlin, пат. США 2994596 (1961). <sup>4</sup> R. White, пат. США 2622018 (1952). <sup>5</sup> B. G. Willkes, пат. США 2214152 (1941). <sup>6</sup> В. И. Исагулянц, Р. Боева, П. С. Белов, Авт. свидетельство № 1042825/23—4. <sup>7</sup> Применение спектроскопии в химии, под редакцией В. Веста, ИЛ, М., 1959. <sup>8</sup> К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во Мир, М., 1965.