

26 listopada 1932 r. 2

C08g 9/22

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 16860.

Kl. 12 q 9.

Vereinigte Chemische Fabriken Kreidl, Heller & Co.*)
(Wiedeń, Austria).

Sposób otrzymywania produktów kondensacji niealifatycznych sulfamidów i aldehydów.

Zgłoszono 24 marca 1931 r.

Udzielono 12 września 1932 r.

Pierwszeństwo: 27 marca 1930 r. dla zastrz. 1, 2, 4—9 (Austria).

Wiadomo, że sulfamidy aryłowe i jednoalkylowe produkty ich podstawienia dają z aldehydem mrówkowym produkty kondensacji. Otrzymuje się przytem rozpuszczalne i topliwe żywice sztuczne, które jednak, w przeciwieństwie do produktów kondensacji fenoli z aldehydem mrówkowym, lub mocznika z aldehydem mrówkowym, nie dają się utwardzać, to jest nie mogą być uczynione nierozpuszczalnymi i nietopliwymi przez działanie wyższej temperatury.

Wynalazek polega na stwierdzeniu, że stosując jako materiały wyjściowe sulfamidy niealifatyczne, zawierające przynajmniej jedną grupę karbamidową, i kondensując je z aldehydami, otrzymuje się żywice

sztuczne, dające się utwardzać i stłaczać. Dalsze badania wykazały, że, aby przy kondensacji z aldehydami, zwłaszcza z aldehydem mrówkowym, powstawały produkty utwardzane, nie jest konieczna obecność w niealifatycznych sulfamidach właśnie tej grupy karbamidowej. Przeciwnie, liczne próby wykazały, że zasadniczo ważnem jest, aby wychodzić ze związków, zawierających w cząsteczce grupy sulfamidowej jeszcze jedną lub kilka grup NH_2 , dowolnie związanych. Stosownie do tego, sposób według wynalazku polega na tem, że sulfamidy niealifatyczne, zawierające oprócz grupy sulfamidowej przynajmniej jeszcze jedną podstawioną lub niepodstawioną grupę NH_2 , kondensuje się

*) Właścicielka patentu oświadczyła, że wynalazcą jest Dr. Georg Walter, Wiedeń.

z aldehydami, zwłaszcza z aldehydem mrówkowym, w takich warunkach, że powstają żywice, dające się utwardzać, względnie utwardzone i dające się stłaczać.

Do technicznego otrzymywania produktów według wynalazku mogą służyć, między innymi, jako tani materiał wyjściowy, produkty uboczne, otrzymywane przy fabrykacji sacharyny, jak np. kwas para-sulfamidobenzoesowy, którego grupa karboksylowa została zamidowana. Otrzymane związki, zawierające obok grupy sulfamidowej, grupę karbamidową, wprowadza się w reakcję z aldehydami, zwłaszcza z aldehydem mrówkowym.

Stosownie do jednej z postaci wykonania wynalazku są używane jako materiały wyjściowe dwu-, trój- lub wielosulfamidy, przyczem więc i druga względnie dalsze grupy NH_2 , zwłaszcza grupa $CONH_2$, występują również pod postacią grup sulfamidowych. Obok grup sulfamidowych mogą być obecne i inne grupy NH_2 , zwłaszcza również grupa karbamidowa.

Reakcję prowadzi się w wyższej temperaturze aż do nierozpuszczalnych i nieopłiwych produktów. Jako produkty pośrednie otrzymuje się żywice, rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych i dające bezbarwne i przezroczyste lakiery. Przez utwardzanie na ciepło i, w każdym razie, pod ciśnieniem produktów pośrednich przechodzi się od tych produktów do szklistych i twardych produktów ostatecznych. Również i podczas kondensacji, prowadzonej na zimno, otrzymuje się w obecności katalizatorów, np. mocnych zasad i kwasów, produkty pośrednie, które przy utwardzaniu przechodzą w produkty ostateczne.

Powiększenie ilości grup NH_2 , które widocznie umożliwia przebieg reakcji, zgodny z wynalazkiem, może być uskutecznione również i w taki sposób, że np. wprowadza się jedną lub więcej grup sulfamidowych do aniliny, fenylodwuaminy i podobnych

związków, poczem otrzymane związki kondensuje się z aldehydem mrówkowym.

Produkty, otrzymane według niniejszego sposobu, są po utwardzeniu nietopliwymi i nierozpuszczalnymi żywicami, które mogą znaleźć zastosowanie jako materiały sztuczne do najróżnorodniejszych celów, np. również jako materiał do toczenia.

Produkty kondensacji mogą być również przerabiane na masy, dające się stłaczać, z dodatkiem lub bez dodatku ciał wypełniających, zwłaszcza materiałów włóknistych.

Produkty według niniejszego sposobu różnią się nie tylko swymi własnościami, lecz również i składem chemicznym od nieutwardzanych żywic, otrzymywanych przez kondensację formaldehydową jednosulfamidów, niezawierających dalszych grup NH_2 . Ponieważ materiały wyjściowe zawierają więcej niż jedną grupę NH_2 , każda z tych grup może wejść w reakcję z aldehydem mrówkowym, wskutek czego otrzymuje się cząsteczki o innej budowie i większe, niż te, które otrzymuje się, np. przy kondensacji *p*-toluenosulfamidu z aldehydem mrówkowym.

Sposób według wynalazku umożliwia wytwarzanie różnych złożonych żywic, ponieważ możliwość wprowadzania zmian jest nadzwyczaj duża, w zależności od wyboru materiału wyjściowego (benzen i homologi, anilina, karbazol i t. d.), od liczby i położenia grup amidowych (w pierścieniu w pozycji orto, meta, para, względnie w łańcuchu bocznym), od rodzaju wiązania tych grup podstawionych w pierścieniu lub przy atomie azotu, przyczem azot może np. występować w postaci grupy amidowej. Możliwość wprowadzania zmian zwiększa się jeszcze wskutek tego, że mieszaniny różnych albo izomerycznych sulfamidów dają przy kondensacji nie tylko mieszaniny, lecz i związki, wytwarzając w ten sposób z chemicznego punktu widzenia nowe produkty ostateczne.

Jako materiały wyjściowe odpowiednie

mi są obok substancji aromatycznych również związki hydroaromatyczne albo heterocykliczne, odpowiadające podanym warunkom. Jako przykład może służyć czeirosulfamid karbazolu. Mogą to być również związki wielopierścieniowe, przyczem kondensacji mogą ulegać zarówno pierścienie skondensowane (np. naftalen), jak i układy pierścieniowe, połączone bezpośrednio lub za pośrednictwem dowolnych grup, o ile tylko dany związek posiada obok przynajmniej jednej grupy sulfamidowej chociażby jedną jeszcze grupę NH_2 , w dowolny sposób związaną (np. wielokrotnie sulfamidowane sulfony, wielokrotnie sulfamidowany benzofenon i tym podobne).

Kondensację można przeprowadzać w obecności lub w nieobecności rozpuszczalników (w tym ostatnim przypadku np. przez topienie). Jako rozpuszczalniki stosowane być mogą zarówno woda, względnie wodne roztwory, jak i płyny organiczne. Aldehyd mrówkowy może być stosowany w roztworze lub jako gaz, jako spolimerizowany aldehyd mrówkowy, albo pod postacią substancji, odszczepiających aldehyd mrówkowy, jak np. heksametylenotetramina. Poza tem można, zależnie od okoliczności, stosować zamiast aldehydu mrówkowego inne aldehydy, np. furfurol. Najlepiej jest stosować równoważne lub prawie równoważne ilości aldehydu w przeliczeniu na każdą grupę NH_2 , aby każda grupa NH_2 w danym związku wstępowała w reakcję przynajmniej z jednym molem aldehydu. W przypadku substancji, zawierających więcej niż dwie grupy NH_2 , niekażda grupa musi wstępować w reakcję z jednym molem aldehydu, przeciwnie, wystarcza naogół, aby do każdego mola wprowadzonych do reakcji związków amidowych przyłączały się przynajmniej dwie reszty aldehydowe.

Kondensację można przeprowadzać w obecności katalizatorów. Jako substancje kontaktowe działają zarówno kwasy, jak i zasady. Nadto można naprzód wytwarzać

początkowe produkty kondensacji, np. związki metylolu albo metylenowe pochodne amidów w formie krystalicznej lub bezpostaciowej, i przetwarzać je na żywice przez ogrzewanie w roztworze lub w nieobecności rozpuszczalników przez topienie. Można postępować i w ten sposób, że w pierwszej fazie prowadzi się reakcję w odczynie obojętnym lub zasadowym przy pomocy substancji, działających zasadowo (KOH , heksametylenotetramina, sole reagujące alkalicznie i t. d.), przyczem początkowo tworzą się widocznie związki metylolu, podczas gdy w drugiej fazie reakcji (przy użyciu kwasów, kwaśnych soli, estrów lub poprostu przez dalsze ogrzewanie względnie współudział środków utleniających) prowadzi się kondensację w odczynie kwaśnym. Kwas może być potem znowu zobojętniony.

Podczas lub po kondensacji można do mieszaniny reakcyjnej dodawać substancje, wiążące aldehyd mrówkowy, jak fenole, mocznik, tiomocznik, aminy albo sulfamidy, zawierające grupę karbamidową. Związki takie, tworzące z aldehydem mrówkowym żywice, można również zgóry, jako składniki mieszaniny, poddawać wspólnej kondensacji z aldehydem mrówkowym. Zależnie od okoliczności, można również łączyć z masą w trakcie pracy jednoamidy (np. p-toluenosulfamid). I te związki dają z aldehydem mrówkowym żywice, jakkolwiek nieutwardzalne. Przy większych ilościach dodanych jednoamidów otrzymuje się wreszcie produkty ostateczne, posiadające co prawda wysoki punkt topliwości, ale niedające się już utwardzać. Produkty te są rozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach.

Własności otrzymanych produktów można nadto zmieniać przez dodawanie innych sztucznych lub naturalnych żywic, estrów— lub eterów celulozy albo innych mas plastycznych. W ten sposób udaje się, między innymi, otrzymywać produkty, które mogą

być przerabiane z olejami, względnie pochodniami celulozy, na lakiery wyróżniające się swoją wysoką wartością.

Do wyjaśnienia sposobu według wynalazku służą następujące przykłady wykonania.

Przykład I. *p*-sulfamidobenzoamid skondensowano z równoważną ilością aldehydu mrówkowego (to znaczy dwa mole aldehydu mrówkowego na jeden mol amidu) w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po niezbyt długim gotowaniu otrzymano jednorodny roztwór żywicy; po odpowiednim zagęszczeniu uwalnia się go, o ile możliwe, od wody. Zawierająca jeszcze wodę żywica była na zimno biała, w wyższej temperaturze — przezroczysta. Przez dalsze ogrzewanie może ona być utwardzona, przyczem, zależnie od stopnia utwardzenia, otrzymuje się produkt przezroczysty, giętki i rozpuszczalny, albo sprężyste twardy, nietopliwy i nierozpuszczalny. Otrzymany przed utwardzeniem produkt pośredni rozpuszczał się w wielu używanych powszechnie rozpuszczalnikach, jak alkohol, benzen, aceton i podobne, jak również w mieszaninach rozpuszczalników. Roztwory takie dają przezroczyste i bezbarwne lakiery.

Zamiast *p*-sulfamidobenzoamidu można stosować w opisany wyżej sposób *m*-sulfamidobenzoamid albo tolueno-sulfamido-karbamid.

Przykład II. 350 g *m*-benzeno-dwusulfamidu wprowadzono do 240 cm³ 40% -owego roztworu aldehydu mrówkowego (na jedną grupę SO_2NH_2 przypada jedna grupa CH_2O). Mieszaninę ogrzewano do wrzenia. Po rozpuszczeniu się składników ogrzewano jeszcze przez 15 minut, poczem przy oziębianiu powstały produkt kondensacji wydzielił się jako ciągliwa, błyszcząco-biała, nieprzezroczysta żywica. Otrzymany produkt, po przemyciu i po rozpuszczeniu w alkoholu, dał jasny lakier. W celu przeróbki na szklisty produkt ostateczny ogrzewano go przez dłuższy czas w 80—100°C. Otrzy-

many w ten sposób produkt był bezbarwny, przezroczysty, nietopliwy i nierozpuszczalny. Przed utwardzeniem można częściowo usunąć z żywicy zawartą w niej wodę przez ogrzewanie w próżni.

Jeżeli kondensacja trwa dłużej, niż podano wyżej, otrzymuje się ciągliwy produkt pośredni, który nie jest już rozpuszczalny w alkoholu, lecz rozpuszcza się w acetonie.

Przykład III. 250 g *m*-benzo-dwusulfamidu zadano 180 cm³ 40% -owego roztworu aldehydu mrówkowego z dodatkiem takiej ilości kwasu solnego, aby stężenie jonów wodorowych w roztworze wynosiło około $5 \cdot 10^{-3}$. Gotowano w ciągu $\frac{3}{4}$ godziny, poczem jeszcze na ciepło roztwór rozdzielił się na dwie warstwy: wodnistą i oleistą. Z warstwy oleistej powstał po oziębieniu produkt, podobny do otrzymanego według przykładu II.

Przykład IV. Jeszcze bardziej skuteczny okazał się w wielu przypadkach dodatek zasadowych środków kondensujących zamiast kwasów. Przy dodaniu około 1% KOH otrzymano przez gotowanie mieszaniny benzeno-dwusulfamidu z aldehydem mrówkowym stosunkowo twardą żywicę, która była trudniej rozpuszczalna w rozpuszczalnikach, jednak dawała bardziej odporne produkty ostateczne (warstwy lakierów, względnie kształtki, otrzymane przez wytłaczanie).

Można również dodać wodorotlenku potasu do gotowego lakieru lub mieszaniny, która ma być prasowana; w tym przypadku wodorotlenek potasu przyspiesza utwardzanie. Szczególnie skuteczne okazało się użycie pirydyny, jako środka kondensującego. Przy dodatku $2\frac{1}{2}\%$ pirydyny, podobnie jak w przypadku kondensacji fenolu z aldehydem mrówkowym, zachodziło już na gorąco tworzenie się dwóch warstw. Z warstwy żywicowej można było wytwarzać wysokowartościowe lakiery i masy do prasowania.

Przykład V. 400 g benzeno-dwusulfamidu zmieszano z 480 g fenolu i wprowadzono

do 1360 g aldehydu mrówkowego (o zawartości 40% na objętość), do którego dodano 80 cm³ 2*n*-NaOH. Ogrzewano mieszaninę aż do całkowitego rozpuszczenia składników, następnie pozostawiono do ostudzenia i dodano 330 cm³ *n*/2H₃PO₄, poczem natychmiast nastąpiło tworzenie się warstw. W dalszym ciągu znowu ogrzewano przez pewien czas i wreszcie przerobiono dolną warstwę zawierającą produkt kondensacji na jasny, szczególnie odporny na wodę lakier albo na masę sztuczną.

Przykład VI. Rozpuszczono 0,2 g KOH w 100 cm³ alkoholu. Do tego roztworu wprowadzono 26 g paraformaldehydu i 100 g *m*-benzeno-dwusulfamidu, poczem mieszaninę ogrzewano i zakwaszono. Po skończonej kondensacji do otrzymanego roztworu żywicy dodano około 20% acetonu. Otrzymano lakier o znakomitych własnościach.

Przykład VII. 5 g ksyleno-dwusulfamidu, który otrzymano z technicznego ksylenu i który jest mieszaniną izomerów, skondensowano z równoważną ilością aldehydu mrówkowego. Utwardzony produkt ostateczny przedstawia przezroczystą twardą żywicę, która jest bardziej krucha, niż otrzymana z benzeno-dwusulfamidu.

Przykład VIII. Do $\frac{n}{2}$ alkoholowego roztworu KOH wprowadzono równoważne ilości aldehydu mrówkowego i benzeno-dwusulfamidu. Po upływie mniej więcej 10 minut nastąpiło już na zimno wydzielenie żywicy. Otrzymana żywica jest w tem stadium jeszcze rozpuszczalna w wodzie; można ją utwardzać przez działanie wyższej temperatury.

Przykład IX. Jeżeli zamiast *m*-benzeno-dwusulfamidu wychodzi się od jedno-względnie dwuchlorobenzeno - dwusulfamidu, otrzymuje się stałe utwardzane produkty kondensacji, które jednak są mętne.

Przykład X. *m*-tolueno-dwusulfamid dawał podobną żywicę, jak ksyleno-dwusulfamid.

Przykład XI. Na trójsulfamid aniliny działano równoważnymi ilościami aldehydu mrówkowego. Otrzymany produkt daje się utwardzać. Podobne żywice otrzymuje się z *m*- i *p*-sulfamidu aniliny i aldehydu mrówkowego albo z aldehydu octowego, jak również z toluidyno-sulfamidu i aldehydu mrówkowego, a ze związków acetylowych — również i topliwe żywice.

Przykład XII. Z trójsulfamidu aniliny i aldehydu mrówkowego można otrzymać również na zimno krystaliczne produkty kondensacji, np. trójsulfamid dwumetyleno-aniliny (punkt krzepnięcia 305°C). Produkty te są prawdopodobnie częściowo związkami metylenowymi, częściowo metylołowymi. Podobnie, rozpuszczając na zimno w rozcieńczonym ługu *p*-toluidynosulfamid z aldehydem mrówkowym i strącając kwasem, otrzymano ciała krystaliczne o punkcie topliwości 215°C względnie 241°C albo 226°C, natomiast, pracując na ciepło, otrzymano utwardzane żywcowate produkty kondensacji. Krystaliczne topliwe produkty kondensacji można naogół przez dalsze ogrzewanie z aldehydem mrówkowym przeprowadzać w utwardzane żywice. Mogą one również być używane jako dodatek do utwardzanych żywic (jako substancje wiążące aldehyd mrówkowy, lub w celu ułatwienia wytłaczania).

Przykład XIII. Skondensowano *m*-benzeno-dwusulfamid z CH₂O, jak podano w przykładzie II. Na krótko przed zakończeniem procesu kondensacji dodano na nowo 20% benzeno-dwusulfamidu i skondensowano dalej. Po utwardzeniu otrzymano bardzo twardy produkt.

Przykład XIV. Rozpuszczono na zimno 7 g benzeno-dwusulfamidu w 4,42 cm³ 40%-owego roztworu aldehydu mrówkowego, dodając 22 cm³ 2 *n* KOH. Dodano tyle 2 *n* HCl, dopóki strącanie nie zostało skończone. Otrzymano produkt początkowo żywcowaty, później serowaty, który prze-mywano wodą i suszono w próżni. Otrzy-

many biały, bezpostaciowy proszek dawał bardzo łatwo lakier spirytusowy. Można go było oprócz tego z ciałami wypełniającymi (np. celuloza) lub bez nich poddawać stłaczaniu na gorąco.

Przykład XV. Z fenolo-dwusulfamidu i aldehydu mrówkowego otrzymano również żywicowaty produkt kondensacji.

Przykład XVI. Nasycano celulozę 70%-owym lakierem acetonowym (otrzymanym przez rozpuszczenie pośredniego produktu kondensacji benzeno-dwusulfamidu z CH_2O), poczem utwardzono w $100^\circ C$, sproszkowano drobno i poddano proszek na gorąco tłoczeniu. Otrzymano twardy przezroczysty produkt o wyglądzie rogu albo też kształtkę sprasowaną, pokrytą białą powłoką o wyglądzie porcelany. Można również otrzymywać dające się prasować w kształtki proszki w ten sposób, że wprowadza się ciała wypełniające (papier, barwniki i materiały podobne) do mieszaniny reakcyjnej już na początku kondensacji, przy czem żywica przy strącaniu wydziela się na ciałach wypełniających (np. na i we włóknach papieru).

Przykład XVII. Zmieszano *m*-benzeno-dwusulfamid z około 20% *p*-tolueno-jednosulfamidu i dodano do mieszaniny taką ilość aldehydu mrówkowego, że na każdą obecną grupę NH_2 przypadał 1 mol CH_2O . Po kondensacji otrzymano topiący się w wyższej temperaturze produkt kondensacji o wysokim punkcie topliwości, rozpuszczalny jeszcze w rozpuszczalnikach organicznych.

Przykład XVIII. Ogrzano *m*-benzeno-dwusulfamid z roztworem aldehydu mrówkowego. Do roztworu dodano po pewnym czasie 10 — 20% tiomocznika. Żywica, wydzielająca się po krótkim dalszym ogrzewaniu, wykazywała wzrost własności hydrofobowych w porównaniu z żywicą, utworzoną w tych samych warunkach bez dodania tiomocznika.

Otrzymano dwa różne produkty w zależności od tego, czy użyto do kondensacji

ilości aldehydu mrówkowego, równoważne benzeno-dwusulfamidowi, czy też użyto formaldehydu w stosunku równoważnym do wszystkich obecnych grup NH_2 .

Przykład XIX. Przy ogrzewaniu z równoważnymi ilościami furfurolu benzeno-dwusulfamid przechodził po pewnym czasie do roztworu, przyczem po ostudzeniu wytworzyła się ciemna, półstała masa o wyglądzie lakieru.

Przykład XX. Ogrzewano równoważne ilości aldehydu benzoowego i benzeno-dwusulfamidu; po upływie pewnego czasu następowało rozpuszczenie. Przy oziębianiu całość krzepła na twardą masę.

Żywice, otrzymane według wynalazku, mogą być używane albo jako takie albo jako dodatki do innych wysokowartościowych żywic lub mas, jak również do produkcji lakierów spirytusowych, olejowych, celulozowych i podobnych, oraz twardych sztucznych mas.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania produktów kondensacji niealifatycznych sulfamidów i aldehydów, znamieny tem, że kondensuje się niealifatyczne sulfamidy, zawierające oprócz grupy sulfamidowej przynajmniej jeszcze jedną podstawioną lub niepodstawioną grupę NH_2 (z wyjątkiem grupy karbamidowej), albo mieszaniny takich sulfamidów z aldehydami, zwłaszcza z aldehydem mrówkowym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że utwardzane produkty kondensacji przeprowadza się w wysokiej temperaturze, najkorzystniej w wysokiej temperaturze pod ciśnieniem, w nietopliwe produkty.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że niealifatyczne sulfamidy, zawierające obok grupy sulfamidowej przynajmniej jedną grupę karbamidową ($CONH_2$ -grupę), kondensuje się z aldehydami, zwłaszcza z aldehydem mrówkowym.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że kondensuje się niealifatyczne sulfamidy, zwłaszcza aromatyczne dwu-, trój-, albo wielosulfamidy, z aldehydami, zwłaszcza z aldehydem mrówkowym.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że kondensację uskutecznia się w obecności katalizatorów względnie środków kondensacyjnych, np. kwasów i zasad.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że produkt kondensacji, najlepiej utwardzony produkt kondensacji, ewentualnie sproszkowany, poddaje się stłaczaniu na gorąco z dodatkiem lub bez dodatku ciał wypełniających.

7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że do materiałów wyjściowych albo do mieszaniny reakcyjnej dodaje się przed kondensacją, podczas lub po skończonej kondensacji inne związki, wytwarzające ży-

wice aldehydowe, zwłaszcza fenole, mocznik, tiomocznik, aminy lub sulfaminy o jednej grupie karbamidowej.

8. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że do materiałów wyjściowych albo do mieszaniny reakcyjnej dodaje się w dowolnem stadium reakcji niealifatyczne monosulfamidy, wytwarzające z aldehydem rozpuszczalne nieutwardzalne żywice.

9. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że do materiałów wyjściowych albo do mieszaniny reakcyjnej dodaje się materiały znane jako dodatki do żywic sztucznych, jak sztuczne lub naturalne żywice, pochodne celulozy lub inne masy plastyczne.

Vereinigte Chemische Fabriken
Kreidl, Heller & Co.
Zastępca: Inż. M. Brokman,
rzecznik patentowy.