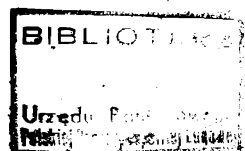


URZĄD PATENTOWY



C07c 37/20

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
OPIS PATENTOWY

№ 836.

Kl. 12 q²⁰.Hans Bucherer,
Charlottenburg (Niemcy).**Sposób otrzymywania pochodnych kondensacji aldehydu mrówkowego i fenolów.**

Zgłoszono: 30 października 1920 r.

Udzielono: 25 października 1924 r.

Pierwszeństwo: 10 czerwca 1918 r. dla zastrz. 1; 22 marca 1919 r. dla zastrz. 2, 3 i 4 (Niemcy).

Szerszemu zastosowaniu produktów, prze-ważnie natury żywicowej, otrzymywanych przez kondensację aldehydu mrówkowego z fenolami i wprowadzonych do techniki już od lat kilkunastu pod rozmaitemi nazwami, staje na przeszkodzie ta okoliczność, że rozpuszczalność tych produktów nie odpowiada stawianym wymaganiom. Z tego powodu, np., utrudnione jest otrzymywanie lakierów przy pomocy zwykłych tanich rozpuszczalników. Z drugiej strony powłoki, błonki i t. d., powstające po odparowaniu rozpuszczalników, wykazują nadmierną czułość na alkalia. Otóż okazuje się, że można usuwać powyższe braki i słabe strony, jeżeli produkty kondensacji, otrzymane na zasadzie zdolności reakcyjnej otwartej grupy wodorotlenowej, poddać głębszej przemian-

nie chemicznej, polegającej na zamknięciu otwartej grupy wodorotlenowej, np. zamianie wodoru tej grupy przez resztkę organiczną.

Jeżeli następuje zupełne zamknięcie w cząsteczkach, zawierających kilka otwartych grup wodorotlenowych, wtedy te produkty natury żywicowej tracą zdolność rozpuszczania się w alkaliach. Jednocześnie zmieniają się warunki rozpuszczalności w organicznych rozpuszczalnikach, a mianowicie można przez wybór odpowiednich reszt organicznych znacznie wpływać na rozpuszczalność i zastosowywać ją do danych potrzeb. Po za tem, jeżeli zamknięcie otwartej grupy wodorotlenowej następuje przez alkyle, aryle, reszty acylowe i t. d., co daje się osiągnąć zwykłymi sposobami, wtedy korzystne

działanie wyraża się tem jeszcze, że własności samobarwienia otwartej grupy wodorotlenowej znikają i w wielu wypadkach niepożądane ciemnienie produktów kondensacji występuje słabiej.

Przykład 1:

100 kg produktów kondensacji aldehydu mrówkowego i krezolu (mieszanina techniczna 3 izomeryonów) rozpuszcza się w dostatecznej ilości rozcieńczonych alkaliów (przynajmniej jeden równoważnik) i następnie traktuje 100 kg sody żrącej. Roztwór ogrzewa się do 70°—100° C i dodaje się stopniowo tyle p-sulfochlorku toluolu, aż pierwotny produkt kondensacji nie zniknie z płynu, utrzymywanego w stanie alkalicznym. Powstały ester kwasu p-toluolochlorosulfonowego, wydziela się przy niskiej temperaturze w kształcie żywicy, łatwo rozpuszczalnej w zimnym benzolu.

Zamiast podanego sposobu można ten ester otrzymać też przez zmieszanie produktu kondensacji z sulfochlorkiem toluolu i wprowadzenie mieszaniny do ogrzanego do 70°—100° C rozcieńzonego ługu. W tym wypadku należy unikać zbyt silnego ogrzewania, ażeby nie wywołać rozkładu estru nadmiarem alkaliów. Po za tem tworzy się ten ester w nieobecności wody przez działanie sulfochlorku toluolu na sól sodową produktu kondensacji, lub też jeżeli żywicę aldehydową w obojętnym rozczynniku podda się działaniu chlorku sulfonowego w obecności sody kaustycznej.

Przykład 2:

100 kg sztucznej żywicy, rozpuszczalnej w alkaliach, znanej w handlu pod nazwą Albertol, ogrzewa się ostrożnie z 100—150 kg chlorku acetylu, oziębiając, dopóki nie skończy się acetylowanie. Następnie trzeba oddystylować nadmiar chlorku acetylu przy opuszczonej chłodnicy. Pozostałość — ester acetylowy, który, w przeciwieństwie do ma-

terjału pierwotnego, nie rozpuszcza się w alkaliach, jest łatwo rozpuszczalny np. w benzolu, toluoloxylole i tetralinie. Odpowiednio do odmiennej natury materiału pierwotnego, to połączenie acetylu nie zupełnie odpowiada pod względem rozpuszczalności i punktu topliwości produktowi otrzymanemu z nowolaku i bezwodniku kwasu octowego (p. Chemiker Ztg. 33, 1909 str. 858, szpaltu 2), jest ono łatwo rozpuszczalne w zimnym acetonie.

Przykład 3:

Podobnie, jak chlorek acetylu, działa chlorek benzoilu na żywicę aldehydową. Można jednak pracować w obecności żrących alkaliów w ten sposób, że żywicę aldehydową rozpuszcza się w wodnym roztworze alkaliów i w zależności od celu poddaje się działaniu odpowiedniej ilości (40%—75% lub 100%, teoretycznych) chlorku benzoilu przy temperaturze 50°—100° C. Wydzielająca się, nierozpuszczalna w alkaliach żywica, rozpuszcza się łatwo w benzolu, toluolu i t. d. i w czterochlorku węgla.

Przykład 4:

Godną uwagi jest zdolność reakcyjna chlorku benzyli i żywicy aldehydowych. Postępuje się w ten sposób, że do żywicy, rozpuszczonej w nadmiarze wodnego alkali, wprowadza się chlorek benzyli przy ciągłym mieszanii przy temperaturze 90°—95°. Następuje silna reakcja i po krótkim przeciągu czasu wydziela się benzylowana żywica. Ogrzewa się jeszcze pewien czas, dopóki nie zniknie zapach chlorku benzyli. Jeżeli się bierze równe części krezolu, żywicy aldehydowej i chlorku benzyli, otrzymuje się wtedy nową żywicę, łatwo rozpuszczalną nawet na zimno w czterochlorku acetyleny, trójchlorku etylenu, czterochlorku węgla, benzolu i jego pochodnych, w oleju rycynowym, lnianym i żywicowym.

Przykład 5:

Bardzo żywo działa fosgen — COCl_2 na roztwór alkaliczny żywicy aldehydowej. Reakcja zachodzi przy zwykłej temperaturze prawie natychmiastowo, zarówno przy wprowadzeniu fosgenu gazowego do wodnego alkalicznego roztworu żywicy, jako też przy użyciu roztworu toluolowego fosgenu. Również w nieobecności środków, wiążących kwasy, fosgen działa na żywice aldehydowe podobnie, jak chlorki acetylu i benzylu (patrz wyżej). Szczególne zainteresowanie wzbudzają pochodne fosgenu żywice aldehydowych (estry kwasu węglowego) ze względu na swoje nieoczekiwane własności fizyczne. Są one nie tylko nierozpuszczalne w sodzie i alkaliach, i trudno lub wcale nierozpuszczalne w zwykłych organicznych rozpuszczalnikach, ale posiadają, w przeciwieństwie do omówionych pochodnych acetylu, bardzo wysoki stopień topliwości, co nadaje im wartość dla celów technicznych. Ponieważ przy odpowiednich warunkach tworzą się one prawie momentalnie (patrz wyżej), można więc te nowe produkty otrzymać na odpowiednich podścieliskach, włóknach, drzewie, papierze i t. d., przez nasycające tych podścielisk alkalicznym roztworem żywicy aldehydowych, wysuszenie i następnie poddanie działaniu fosgenu. Te nowe związki osadzają się natychmiast na tych podścieliskach w sposób podobny jak to ma miejsce przy farbowaniu (tak zwane farby lodowe).

Przykład 6:

Jeżeli w przykładzie 4 zastosować zamiast równoważnej ilości, t. j. zamiast 1 części chlorku benzylu na każdą grupę wodorotlenkową — tylko połowę lub $\frac{2}{3}$ chlorku benzylu, to otrzymuje się produkty pośrednie, w których połowa lub $\frac{1}{4}$ grup wodorotlenowych pozostaje otwarta, t. j. niezamknięta przez resztę benzylu. Jeżeli działać na te produkty pośrednie, rozpuszcza-

jąc je np. w benzolu lub toluolu, chlorkami: benzoilu lub acetylu w obecności środków, wiążących alkalia, to otrzymuje się podstawione żywice aldehydowe. To samo ma miejsce, jeżeli zamiast chlorku benzoilu użyć fosgenu, jako drugiego składnika do zamykania grup wodorotlenowych. Otrzymuje się przytem produkty, które należy również uważać, jako pochodne kwasów karbonowych, ale które nie utraciły rozpuszczalności w benzolu i toluolu. Dalsze rozwinięcie tej myśli wynalazczej doprowadziło do stosowania takich połączeń w celu zamykania grup wodorotlenowych, w których główną rolę odgrywa już nie wpływ na rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych i alkaliach, ale ich własne cenne właściwości i działanie, jak np. kwas walerjanowy, bromowalerjanowy, cynamonowy, salicylowy, migdałowy i inne kwasy karboonowe, jako środki lecznicze. Dodać tu należy wielką ilość połączeń ważnych, jako produkty przejściowe przy fabrykacji barwników smołowych.

Przy wykonaniu tego zadania koniecznym warunkiem jest przeprowadzenie połączeń, które wybrano w celu zamknięcia grupy wodorotlenowej, w formę zdolną do wejścia w reakcję (dla kwasów karbonowych są to zwykle chlorki i bezwodniki kwasowe). Drugi warunek polega na tem, żeby specjalne działanie połączeń zachowane zostało bądź w zamykającej reszcie, bądź w całej cząsteczce, lub też mogło się uwydatnić w określonym czasie. Tym żądaniom znaczna ilość substancyj sama przez się nie odpowiada. Nie posiadają one bądź zdolności reagowania na grupę wodorotlenową, albo też tracą przy przeprowadzeniu ich w formę, przydatną do reakcji, uprzednie swoje właściwości, na których właśnie polegała ich wartość. Otóż pokazało się, że omówione trudności można usunąć, jeżeli substancje, przeznaczone do zamykania grupy wodorotlenowej, stosować nie bezpośrednio, ale pośrednio, do utworzenia nowych złożonych

połączeń z pierwotnych produktów kondensacji, t. j. przy użyciu środków pomocniczych. Najprostszy tego rodzaju wypadek następuje, kiedy idzie o zamknięcie w pierwotnych produktach kondensacji otwartych grup wodorotlenowych fenolami, czego oczywiście bezpośrednio przeprowadzić nie można. Trzeba by zastosować w tym wypadku specjalne środki, ażeby wywołać połączenie obu składników. Jednocześnie reszta fenyłowa, zastosowana w formie fenolu, związanego w estrze fenolowym, utraciłaby większą część swojej aktywności, np., jako środek dezynfekcyjny, jeżeli by zechciało przy odpowiednich warunkach uczynić użytek z tej własności fenolu. Jeżeli jednak użyć do tego celu środka pomocniczego, który służy za łączniki dla obu części składowych, np. fosgenu, to zadanie rozwiązuje się bez specjalnych trudności, jak wykazuje następujący przykład:

120 części pierwotnego produktu kondensacji aldehydu mrówkowego z krezolem i 95 części fenolu rozpuszcza się w 1000 częściach 10%-go roztworu sodowego w zwykłej temperaturze, a w razie potrzeby z dodatkiem alkali, i tak długo traktuje się fosgenem, dopóki w roztworze, który ciągle powinien być słabo alkalicznym, nie zniknie zarówno pierwotny produkt kondensacji, jak i fenol. W danym wypadku w produkcie reakcji, rozpuszczalnym w alkaliach, w przeciwieństwie do pierwotnego produktu kondensacji, trudno rozpuszczalnym w alkoholu, należy upatrywać przedstawiciela typu $a + c \rightarrow b$ lub typu $a + (c \rightarrow b)^x$, jeżeli się chce podkreślić, że X otwartych grup wodorotlenowych polimerycznej żywicy aldehydowej a zamknięto X grupami $c \rightarrow b$, przy czym $c \rightarrow b$ oznacza całą resztę $O.CO.OC_6H_5$.

Zamiast grupy pomocniczej CO mogą wstępować inne dwuwartościowe grupy, np. $-CO.CO-$, $-CH_2.CO-$, $-CH_2.CH_2-$, $-CH_2.CH_2.CH_2-$, $-CO.C_6H_4.CO-$, $-CS-$ i t. d. Jako substancja działająca b , wchodzi w grę wielka ilość amino-, oksy-, amino-

oksy-, dwuamino-, dwuoksy-, i t. d. związków i takich pochodnych, które już posiadają charakter barwników, garbników, środków leczniczych i t. p.

Rozmaitość wykonania zastrzeżonego sposobu polega nie tylko na tem, że, jak wskazano powyżej, w symbolu $a + (c \rightarrow b)^x$ na miejsce a , b i c wchodzić mogą najrozmaitsze połączenia, ale również i na tem, że z powodu złożonego układu cząsteczkowego żywicy aldehydowej (do której otrzymania prócz aldehydu mrówkowego można się posługiwać i innymi aldehydami), mogą być wytwarzane, np., złożone połączenia z różnie działających substancyj. Otrzymuje się takie połączenia, jeżeli w powyżej omówionym przykładzie przytoczone 95 części fenolu zamienić 110 częściami mieszaniny trzech izomerów krezolu lub 145 częściami mieszaniny obu naftolów. W ostatnim wypadku otrzymuje się, jako złożone połączenie, żywicę, która również jest trudno rozpuszczalna w przeważającej liczbie organicznych rozpuszczalników.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania pochodnych produktów kondensacji aldehydu mrówkowego z fenolem, różniących się znacznie od materiałów pierwotnych swym zachowaniem się chemicznym i fizycznym, tem znamiennym, że znajdujące się jeszcze w produktach żywicznych kondensacji otwarte grupy wodorotlenowe częściowo lub całkowicie zamknięte są odpowiednimi grupami organicznymi, które mogą się między sobą różnić.

2. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, tem znamiennie, że do (całkowitego lub częściowego) zamknięcia grup wodorotlenowych w pierwotnych produktach kondensacji stosuje się takie grupy, które posiadają określone własności i skutki działania i zachowują je w produktach reakcji wtórnych.

3. Wykonanie sposobu według zastrz. 2,

tem znamienne, że pierwotne, rozpuszczalne w alkaljach, produkty kondensacji (a) miesza się z takimi połączeniami związków (b), które posiadają określone własności i skutki działania, i następnie przy pomocy odpowiednich grup (c), które jednocześnie zamykają (całkowicie lub częściowo) grupy wodorotlenowe pierwotnych produktów kon-

densacji, łączy się części składowe mieszaniny (a i b), tworząc nowe produkty reakcji.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 1, tem znamienna, że pierwotne produkty kondensacji aldehydu mrówkowego i fenolów zastępuje się pierwotnymi produktami kondensacji z dowolnych aldehydów i fenolów (naftolów) i ich pochodnych.

Hans Bucherer.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.