



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

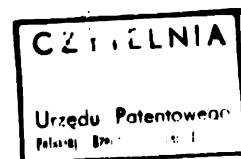
Int. Cl.³ C07C 119/04
//C08G 73/10

Zgłoszono: 10.03.80 (P. 222584)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.02.81

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1983



Twórcy wynalazku: Tadeusz Lesiak, Jerzy Nowakowski

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Mikołaja Kopernika,
Toruń (Polska)

Sposób wytwarzania nowych polizasad Schiffa

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych polizasad Schiffa o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza dwuwartościowy rodnik aromatyczny o wzorach 2, 3, 4 lub 5, zaś n oznacza liczbę całkowitą od 2–4.

Polizasady Schiffa znajdują szerokie zastosowanie jako katalizatory syntez organicznych, środki modyfikujące w przemyśle tworzyw sztucznych, organiczne półprzewodniki, a także jako półprodukty do wytwarzania kompozycji izocyjanianowych.

Sposobem według wynalazku nowe polizasady Schiffa o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza dwuwartościowy rodnik aromatyczny o wzorach 2, 3, 4 lub 5, zaś n oznacza liczbę całkowitą od 2–4, otrzymuje się w wyniku stapiania 4,4'-dichlorodibenzoilu z aromatycznymi diaminami o ogólnym wzorze 6, w którym R posiada wyżej podane znaczenie, w temperaturze 473–478 K, w atmosferze gazu obojętnego. 4,4'-Dichlorodibenzoil otrzymuje się w znany sposób przez traktowanie 1,1,1,2-tetrachloro-2,2-bis(4-chlorofenylo)etanu mieszaniną kwasu p-toluenosulfonowego i wody w temperaturze 433–443 K. 1,1,1,2-Tetrachloro-2,2-bis-(4-chlorofenylo)etan jest łatwo dostępny w wyniku chlorowania 1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorofenylo)etanu w roztworze tetrachlorometanu, w obecności trichloru fosforu. Proces chlorowania katalizuje się promieniowaniem świetlnym w zakresie widma widzialnego.

Otrzymane sposobem według wynalazku nowe polizasady Schiffa odznaczają się zdolnością do samogaśnięcia oraz wysoką stabilnością termiczną.

Próbki wszystkich otrzymanych polizasad Schiffa po wyjęciu z płomienia palnika gazowego, wykazują na powietrzu natychmiastowy efekt samogaśnięcia.

Właściwości termiczne zsyntezowanych polizasad Schiffa oznaczone metodą derywatograficzną, zestawiono w tabeli I.

Badania derywatograficzne przeprowadzono za pomocą derywatografu według systemu Paulik, Paulik, Erday. Oznaczenia prowadzono w jednakowych warunkach ogrzewania, w atmosferze azotu, w zakresie temperatur 293–873 K. Szybkość ogrzewania próbki wynosiła 3 K/min., naważka 100 mg (polizasada A) oraz 80 mgC (polizasady B, C i D), czułość TG 100 mg, DTG — 1/2, substancja wzorcowa Al₂O₃, tygiel platynowy.

Masy cząsteczkowe otrzymanych polizasad A, B, C i D oznaczone za pomocą aparatu Mikromol, przy zastosowaniu tetrahydrofuranu jako rozpuszczalnika i glikolu polietylenowego 1000 jako wzorca oraz osmometrem bezmembranowym 302 B Helved-Packard podano w tabeli II.

Zaletą sposobu według wynalazku jest prosta technologia procesu oraz łatwa dostępność i niski koszt surowców. Opracowana metoda wytycza nowe możliwości wykorzystania dla wycofywanego z użycia jako pestycydu 1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorofenylo)-etanu.

Sposób według wynalazku, nie ograniczając jego zakresu, objaśniają bliżej poniższe przykłady. Podane widma IR (w nujolu) rejestrowano za pomocą spektrofotometru UR-10 Carl Zeiss Jena.

Przykład I. W kolbie do chlorowania umieszcza się 20 g (0,0564 mola) 1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorofenylo)-etanu w 0,13 dm³ tetrachlorometanu, zawierającego 1 g (0,0073 mola) trichlororku fosforu. Następnie przez tak przygotowaną mieszaninę w trakcie naświetlania żarówką o mocy 250 W, przepuszcza się energicznie w ciągu 3 h strumień osuszonego chloru. Otrzymany roztwór zagęszcza się, zaś oleistą pozostałość krystalizuje dwukrotnie z bezwodnego alkoholu etylowego, otrzymując 16 g (72,9% wydajności teoretycznej) bezbarwnych, przezroczystych kryształów 1,1,1,2-tetrachloro-2,2-bis(4-chlorofenylo)-etanu o charakterystycznym wyglądzie ziarnistego cukru i temperaturze topnienia 364–365 K.

Z kolei do 10 g (0,0257 mola) 1,1,1,2-tetrachloro-2,2-bis(4-chlorofenylo)etanu umieszczonego w reaktorze szklanym, dodaje się 150 g (0,871 l mola) kwasu p-toluenosulfonowego i 0,05 dm³ wody. Następnie całość ogrzewa się w temperaturze 433–443 K przez okres 45 min. Po ochłodzeniu, zawartość reaktora przelewa się w trakcie mieszania do 1 dm³ wody z lodem i wytrącony osad przemywa gorącą wodą do odmycia kwasu. Po krystalizacji z mieszaniny alkoholu etylowego i dioksanu, uzyskuje się 5,6 g (78% wydajności teoretycznej) 4,4'-dichlorodibenzoilu w postaci żółtych igieł o temperaturze topnienia 471–473 K.

Następnie w reaktorze szklanym umieszcza się mieszaninę 6 g (0,0215 mola) 4,4'-dichlorodibenzoilu i 4,265 g (0,0215 mola) 4,4'-diminodifenylometanu. Całość ogrzewa się powoli w atmosferze azotu do 473 K, po czym utrzymuje się temperaturę rzędu 473–478 K przez okres 8 h. Z kolei zawartość reaktora ogrzewa się w tym samym zakresie temperatur pod ciśnieniem rzędu 26,6 hPa przez okres 6 h. Po ochłodzeniu, otrzymany produkt rozpuszcza się w 0,05 dm³ dioksanu, sączy i wytrąca przez wkroplenie do 0,8 dm³ wody. Uzyskany osad odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywa wodą i suszy w temperaturze 328 K. Otrzymana polizasada Schiffa A posiada pomarańczowo-żółtą barwę i temperaturę mięknięcia 397–401 K. Analiza IR: 1454, 1500, 1585 cm⁻¹ (rozc. C=C aromat.), 1613 cm⁻¹ (rozc. C=N), 1673 cm⁻¹ (rozc. C=O), 3393 cm⁻¹ (rozc. NH₂).

Przykład II. Syntezę prowadzi się analogicznie jak w przykładzie I, z tym że zamiast 4,4'-diaminodifenylometanu używa się 5,745 g (0,0215 mola) 3,3'-dichloro-4,4'-diamindiofenylometanu, zaś otrzymany produkt rozpuszcza się w 0,05 dm³ dimetyloformamidu. Uzyskana polizasada Schiffa B posiada ciemno brązową barwę i temperaturę mięknięcia 417–422 K. Analiza IR: 1460, 1488, 1586 cm⁻¹ (rozc. C=C aromat.), 1612 cm⁻¹ (rozc. C=N), 1666 cm⁻¹ (rozc. C=O), 3399 cm⁻¹ (rozc. NH₂).

Przykład III. Syntezę prowadzi się analogicznie jak w przykładzie I, z tym że zamiast 4,4'-diaminodifenylometanu używa się 2,325 g (0,0215 mola) 1,4-diaminobenzenu. Otrzymana polizasada Schiffa C posiada jasno brązową barwę i temperaturę mięknięcia 394–399 K. Analiza IR: 1458, 1488, 1585 cm⁻¹ (rozc. C=C aromat.), 1610 cm⁻¹ (rozc. C=N), 1670 cm⁻¹ (rozc. C=O), 3398 cm⁻¹ (rozc. NH₂).

Przykład IV. Syntezę prowadzi się analogicznie jak w przykładzie I, z tym że zamiast 4,4'-diaminodifenylometanu używa się 5,34 g (0,0215 mola) 4,4'-diaminodifenylosulfonu. Otrzymana polizasada Schiffa D posiada ciemno żółtą barwę i temperaturę mięknięcia 376–382 K. Analiza IR: 1455, 1483, 1582 cm⁻¹ (rozc. C=C aromat.), 1620 cm⁻¹ (rozc. C=N), 1667 cm⁻¹ (rozc. C=O), 3395 cm⁻¹ (rozc. NH₂).

Zastrzeżenie patentowe

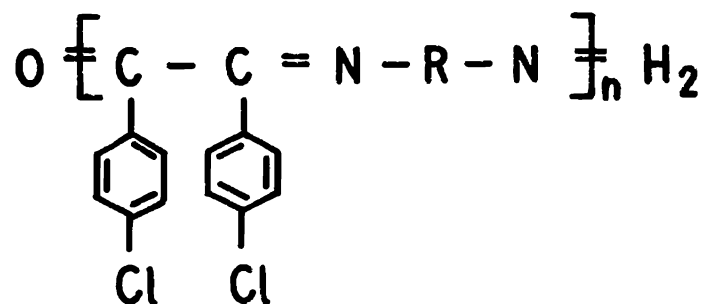
Sposób wytwarzania nowych polizasad Schiffa o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza dwuwartościowy rodnik aromatyczny o wzorach 2, 3, 4 lub 5, zaś n oznacza liczbę całkowitą od 2-4, **znamienny tym**, że 4,4'-dichlorodibenzoil poddaje się stapianiu z aromatycznymi diaminami o ogólnym wzorze 6, w którym R posiada wyżej podane znaczenie, w temperaturze 473–478 K, w atmosferze gazu obojętnego.

T a b e l a I

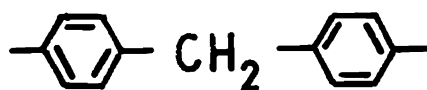
Polizasada Schiffa	Wyjściowa diamina	Temperatura początku ubytku masy K	Ubytek masy (%) w temperaturze (K)							
			523	573	623	673	723	773	823	873
A	4,4'-Diaminodifenylometan	547	—	6	13	18	23	28	30	33
B	3,3'-Dichloro-4,4'-diaminodifenylometan	464	7	11	14	18	22	27	34	36
C	1,4-Diaminobenzen	458	5	7	13	19	24	29	35	39
D	4,4'-Diaminodifenylosulfon	450	3	8	14	20	29	33	38	40

T a b e l a II

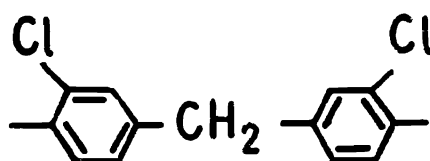
Polizasada Schiffa	Wartości mas cząsteczkowych oznaczone	
	mikromolem	osmometrem bezmembranowym
A	1050	870
B	840	1000
C	1145	920
D	1660	1570



WZÓR 1



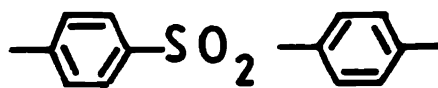
WZÓR 2



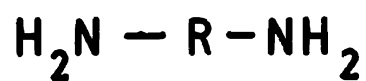
WZÓR 3



WZÓR 4



WZÓR 5



WZÓR 6