

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

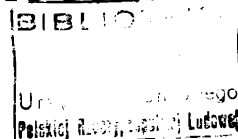
Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 25.IV.1963 (P 101 400)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 19.XII.1964

48884



Kl. 12 o, 26/03

MKP C 07 f 7/24

UKD

Współtwórcy wynalazku: Stanisław Malinowski, Stanisław Tyrlik, Roman Gieżyński

Właściciel patentu: Polska Akademia Nauk (Zakład Syntezy Organicznej), Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania kompleksowych związków tlenku ołowiawego z aldehydami alifatycznymi i aromatycznymi

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kompleksowych związków tlenku ołowiawego z aldehydami alifatycznymi i aldehydami aromatycznymi.

Związki kompleksowe aldehydów, zarówno alifatycznych, jak i aromatycznych, są bardzo mało znane, a zupełnie nieznane są związki kompleksowe, powstałe z aldehydów alifatycznych lub aromatycznych i tlenku ołowiawego.

Obecnie stwierdzono, że aldehydy alifatyczne i aldehydy aromatyczne, ogrzewane w odpowiednich warunkach z tlenkiem ołowiawym, tworzą bezpostaciowe lub kryptokrystaliczne związki o barwie od białej do brązowej, stanowiące kompleksy aldehydów i tlenku ołowiawego PbO , o różnym stosunku wagowym części organicznej do PbO , wynoszącym zwłaszcza od 1:5 do 5:1.

Zgodnie z wynalazkiem, kompleksy tlenku ołowiawego z aldehydami można otrzymywać dwiema drogami. Pierwsza z nich polega na bezpośrednim działaniu pomiędzy tlenkiem ołowiawym i aldehydem, użytymi w stosunku molowym lub z nadmiarem aldehydu, w temperaturze bliskiej temperatury wrzenia aldehydu. Drugi zaś sposób polega na działaniu tlenku ołowiawego na roztwór aldehydu w rozpuszczalniku, w temperaturze nieco niższej od temperatury wrzenia rozpuszczalnika, przy czym jako rozpuszczalniki mogą tu być stosowane węglowodory alifatyczne, węglowodory alicykliczne,

ne, węglowodory aromatyczne, chlorowcoalkany, nitroalkany, chlorowcoaryle, nitroaryle, alkohole, fenole, ketony, estry, etery, aminy, siarczki, organiczne itd.

W zależności od rodzaju aldehydu reakcja trwa od kilkudziesięciu minut do około 24 godzin. Otrzymuje się dwa typy kompleksów: rozpuszczalny i nierozpuszczalny. Kompleks nierozpuszczalny wyodrębnia się przez odsączenie go od cieczy po reakcyjnej i przemycie rozpuszczalnikiem organicznym. Kompleks rozpuszczalny natomiast wyodrębnia się przez odsączenie od cieczy po reakcyjnej kompleksu nierozpuszczalnego i wytrącenie z przesączu kompleksu rozpuszczalnego przez dodanie nadmiaru rozpuszczalnika, w którym dany kompleks jest nierozpuszczalny. Jako substancje wytrącające stosuje się tu wodę, rozpuszczalniki organiczne, zawierające w cząsteczce jeden lub kilka pierwiastków takich, jak tlen, azot albo siarka. Szczególnie nadają się do tego celu alkohole, aminy organiczne, pirydyna i siarczek węgla.

Tak otrzymane kompleksy są bezpostaciowymi lub kryptokrystalicznymi substancjami o barwie od białej do brązowej. Są one trudnorozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach, nie topią się, lecz ulegają rozkładowi w wyższych temperaturach. Stwierdzono obecnie, że kompleksy te nadają się do stosowania jako katalizatory w wielu reakcjach oraz do wytwarzania powłok ochronnych, odpornych na czynniki chemiczne i promieniowanie.

Sposób według wynalazku jest szczegółowo opisany w poniższych przykładach.

Przykład I. Otrzymywanie nierozpuszczalnego kompleksu tlenku ołowianego z aldehydem benzoowym. 22 g **PbO** ogrzewa się w atmosferze azotu w temperaturze 80—120°C z 53 g aldehydu benzoowego, silnie mieszając. Żółty tlenek ołowianowy stopniowo jaśnieje i po dwunastu godzinach ogrzewania odsąca się osad, przemywa go kilkakrotnie benzenem i suszy w temperaturze nie przekraczającej 150°C. Otrzymuje się 21,6 g nierozpuszczalnego kompleksu, zawierającego 75% wagowych ołowiu. Stanowi to około 78% wydajności w stosunku do **PbO**.

Przykład II. Otrzymywanie nierozpuszczalnego kompleksu tlenku ołowianego z aldehydem benzoowym. 22 g **PbO** ogrzewa się w temperaturze 80—90°C w atmosferze argonu ze 100 g 50%-wego roztworu aldehydu benzoowego w n-butanolu. Po 24 godzinach ogrzewania odsąca się osad, przemywa go alkoholem etylowym i suszy w temperaturze około 100°C. Otrzymuje się około 30,5 g produktu, zawierającego 62,8% **Pb**, co stanowi 93% wydajności w stosunku do **PbO**.

Przykład III. Otrzymywanie rozpuszczalnego kompleksu tlenku ołowianego z aldehydem benzoowym. Po odsączeniu kompleksu otrzymanego w przykładzie pierwszym, przesącz zawiera rozpuszczony kompleks rozpuszczalny. Do tego przesączu dodaje się 100 ml 90%-wego alkoholu etylowego, co powoduje wytrącenie się białego osadu. Osad ten odsąca się, przemywa etanolem i suszy w temperaturze nie przekraczającej 100°C. Otrzymuje się 7 g produktu, zawierającego 62,0% **Pb**, co stanowi 22% wydajności w stosunku do **PbO**.

Przykład IV. Otrzymywanie nierozpuszczalnego kompleksu tlenku ołowianego z aldehydem izowalerianowym. 22 g **PbO** ogrzewa się w atmosferze azotu w temperaturze 80—90°C z 52 g aldehydu izowalerianowego, silnie mieszając. Żółty tlenek ołowianowy stopniowo jaśnieje do prawie białego. Po dwunastu godzinach ogrzewania odsąca się otrzymany osad, przemywa go kilkakrotnie benzyną farmaceutyczną i suszy w temperaturze nie przekraczającej 100°C. Otrzymuje się 25,4 g produktu o zawartości 78,2% **Pb**, co stanowi 96% wydajności w stosunku do ilości użytego **PbO**.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania kompleksów ich związków tlenku ołowianego z aldehydami alifatycznymi i aromatycznymi, **znamienny tym**, że tlenek ołowianowy poddaje się działaniu aldehydu lub roztworu aldehydu w węglowodorach alifatycznych, węglowodorach cyklicznych, węglowodorach aromatycznych, nitroalkanach, nitroarylach, chlorowcoalkanach, chlorowcoarylach, alkoholach, ketonach, estrach, eterach, aminach, lub siarczkach organicznych, w stosunku molowym aldehydu do **PbO** wynoszącym zwłaszcza 1:5 do 5:1, w temperaturze zbliżonej do temperatury wrzenia aldehydu, jeżeli nie stosuje się rozpuszczalnika, lub w przypadku stosowania rozpuszczalnika w temperaturze nieco niższej od temperatury wrzenia użytego rozpuszczalnika, po czym utworzony nierozpuszczalny kompleks wyodrębnia się przez odsączenie, przemycie organicznym rozpuszczalnikiem i wysuszenie, a z przesączu wyodrębnia się kompleks rozpuszczalny przez wytrącenie go wodą lub organicznym rozpuszczalnikiem, zawierającym w cząsteczce jeden lub więcej pierwiastków takich, jak tlen, azot, ewentualnie siarka, w którym dany kompleks jest nierozpuszczalny.

