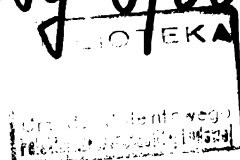


Warszawa, 5 lutego 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



608g 9/06



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 22544.

Kl. 12 q, 9.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel
(Bazylea, Szwajcaria).

Sposób wytwarzania zawierających azot produktów kondensacji pierwszorzędowych amin aromatycznych z aldehydem mrówkowym.

Zgłoszono 10 maja 1935 r.

Udzielono 14 grudnia 1935 r.

Pierwszeństwo: 9 czerwca 1934 r. (Szwajcaria).

Podczas gdy w obecności kwasów pierwszorzędowe aminy aromatyczne tworzą z ilością aldehydu mrówkowego, przewyższającą 1 mol, zależnie od rodzaju i ilości kwasu oraz od warunków reakcji, żywice kompleksowe, które są częściowo utwardzalne, częściowo nietopliwe i termoplastyczne, to dotychczas przy przeprowadzaniu reakcji w środowisku obojętnym albo alkalicznym wyosobniano jedynie związki, zawierające co najmniej 1 mol aldehydu mrówkowego na 1 mol aminy. Z aniliny i aldehydu mrówkowego otrzymywano w ten sposób anhydro-formaldehydo-anilinę $C_6H_5N : CH_2$ oraz metyleno-bis-anilinę $C_6H_5NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ w posta-

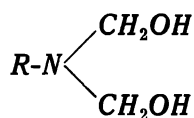
ciach polimerycznych. Związki te zawierają 1 mol względnie $\frac{1}{2}$ mola aldehydu mrówkowego na 1 mol aniliny, związanej bardzo trwale. Związki te nadają się bardzo dobrze do wprowadzania reszty $R - NH - CH_2 -$ do amin aromatycznych i fenoli, a odszczepianie od nich wolnego aldehydu mrówkowego następuje również w obecności substancji, wiążących aldehyd mrówkowy, lecz dopiero w wyższych temperaturach z wydzieleniem aniliny. Wytwarzanie żywic z pierwszorzędowych amin aromatycznych i nadmiaru aldehydu mrówkowego aż do mniej więcej $1\frac{1}{2}$ mola jest już opisane, żywice te jednak otrzymuje się przez ogrzewanie mieszaniny re-

akcyjnej w próżni i oddestylowanie składników lotnych, tak iż o ilości aldehydu mrówkowego, istotnie wchodzącej w reakcję, nie można nic określonego powiedzieć. Żywice te nie są również zdolne do odszczepiania aldehydu mrówkowego.

Obecnie wykryto, że związki, istotnie bogatsze w aldehyd mrówkowy i oddające już w warunkach zupełnie łagodnych połowę zawartego w nich aldehydu mrówkowego, można otrzymywać, jeżeli pierwszorzędowymi aminami aromatycznymi działa się na nadmiar aldehydu mrówkowego, z korzyścią w ilości, przekraczającą 3 mole, w nieobecności kwasów albo w obecności zasad, jak np. sody, przyczem aminę wkrapla się, bardzo energicznie mieszając, do możliwie stężonego aldehydu mrówkowego. Przez rozcieńczenie aminy rozpuszczalnikami, nierozpuszczalnymi w wodzie, jak benzenem, eterem, chlorowanymi węglowodorami i środkami podobnymi, łatwiej unika się reakcyj ubocznych. Jeżeli np. anilinę, rozpuszczoną w podwójnej ilości benzenu, wkrapla się do nadmiaru 40%-owego wodnego roztworu aldehydu mrówkowego, a po skończonej reakcji rozdzieli się obie warstwy, to warstwa benzenowa zawiera (praktycznie) wszystek wytworzony produkt kondensacji obok małej ilości wolnego aldehydu mrówkowego, warstwa zaś wodna zawiera niezaużyty aldehyd mrówkowy w postaci technicznie czystej i zdatnej do użytku ponownego. Roztwór benzenowy można oddzielić od wolnego aldehydu mrówkowego przez wstrząsanie z zimnym roztworem siarczynu sodowego. Po wysuszeniu, np. nad odwodnionym siarczanem sodowym, i odparowaniu w próżni w temperaturze 30 — 40°C produkt reakcji pozostaje w postaci syropu gęstego. Z oznaczenia ilości wolnego aldehydu mrówkowego w warstwie wodnej i w roztworze benzenowym wynika, że na każdy mol aniliny zostały użyte 2 mole aldehydu mrówkowe-

go, których obecności w roztworach badanych nie można już wykryć; odpowiada temu również wydajność, wykazująca, że nastąpiło przyłączenie 2 moli aldehydu mrówkowego do 1 mola aniliny bez odszczepienia wody. Podczas stania otrzymanego związku w powietrzu wilgotnym i podczas jego ogrzewania odszczepia się aldehyd mrówkowy; przy dłuższym staniu wodno-alkoholowego roztworu tego związku albo szybciej przy łagodnym ogrzewaniu powstały produkt kondensacji rozpada się na wolny aldehyd mrówkowy, krystaliczną anhydroformaldehydo-anilinę i wodę.

W kwasach rozcieńczonych związek otrzymany rozpuszcza się na zimno początkowo z wytworzeniem roztworu bezbarwnego, wkrótce jednak powstały roztwór barwi się na kolor żółty (do pomarańczowego), przyczem produkt kondensacji ulega zmianie. Sądząc z ogólnego zachowania się tej substancji, ma się do czynienia ze związkiem typu:



Związki, otrzymane według wynalazku niniejszego, powinny znaleźć zastosowanie w przemyśle mas sztucznych oraz w przemyśle farmaceutycznym, jako środki, odszczepiające aldehyd mrówkowy, i jako produkty pośrednie. W przypadku zastosowania tych związków, jako środków utwardzających, jest rzeczą szczególnie pożądaną, ażeby po odszczepieniu aldehydu mrówkowego pozostawał produkt bezbarwny, stały i nielotny, mianowicie anhydroformaldehydo-anilina, która wtedy, o ile to jest pożądané, może w warunkach jeszcze ostrzejszych oddawać zawarty w niej aldehyd mrówkowy z wydzielaniem aniliny.

Przykład I. 800 części wagowych mniej więcej 40%-owego (objęt.) roztworu aldehydu mrówkowego zadaje się 5 częściami wagowymi sody i 300 częściami wagowymi benzenu, poczem do mieszaniny tej, energicznie mieszając, wkrapla się 279 części wagowych aniliny w 300 częściach wagowych benzenu. Mieszanina reakcyjna rozgrzewa się do mniej więcej 40°C. Po kilkogodzinnem mieszaniiu pozostawia się mieszaninę w spokoju. Następnie oddziela się warstwę benzenową, wstrząsa ją z nadmiarem zimnego roztworu siarczynu sodowego, suszy zapomocą potażu i oddestylowuje benzen w próżni w temperaturze 30 — 40°C. Otrzymany syrop, przechowywany w próżni przez dłuższy przeciąg czasu, zostaje uwolniony od resztek benzenu. Otrzymano 430 części wagowych przezroczystego, prawie bezbarwnego syropu, który po dłuższem staniu nieco zmętniał. W benzenie jest on łatwo rozpuszczalny z wytworzeniem roztworu przezroczystego, w alkoholu absolutnym rozpuszcza się powoli również z wytworzeniem zupełnie przezroczystego roztworu. Jeżeli taki roztwór przezroczysty zadać wodą aż do zmętnienia, to wydzielają się szybko piękne kryształy anhydroformal-

dehydo-aniliny, przyczem uwalnia się odpowiednia ilość aldehydu mrówkowego.

Przykład II. Jeżeli zamiast aniliny zastosować *p*-toluidynę, to otrzymuje się w taki sam sposób z 1 mola toluidyny 160 g zupełnie podobnego syropu, który w alkoholu rozwodnionym rozpada się na aldehyd mrówkowy i anhydro-formaldehypo-*p*-toluidynę.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania zawierających azot produktów kondensacji pierwszorzędowych amin aromatycznych z aldehydem mrówkowym, znamienny tem, że aminami aromatycznymi, celowo rozpuszczonemi w rozpuszczalnikach, niemieszających się z wodą, działa się na ilość aldehydu mrówkowego odpowiadającą więcej niż 2 molum w środowisku obojętnem lub alkalicznem i produkty reakcji ewentualnie wyosobnia się, unikając ogrzewania w wyższych temperaturach.

Gesellschaft für Chemische
Industrie in Basel.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.