

Warszawa, 21 sierpnia 1933 r.

2

URZĄD PATENTOWY



C08g 33/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18245.

Kl. 39 b, 22.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

39 b⁵ 33/00

Sposób otrzymywania produktów kondensacji.

Zgłoszono 14 grudnia 1931 r.

Udzielono 7 kwietnia 1933 r.

Pierwszeństwo: 27 grudnia 1930 r. dla zastrz. 1, 2; 4 marca 1931 r. dla zastrz. 3 (Niemcy).

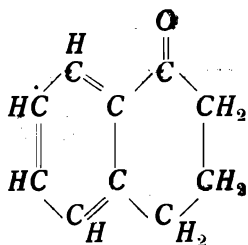
Wiadomo, że przez działanie aldehydów na alkohole wielowinyłowe można otrzymać produkty kondensacji, które nie rozpuszczają się w wodzie i organicznych rozpuszczalnikach.

Obecnie stwierdzono, że przez reakcję cyklicznych ketonów z wielowartościowymi alkoholami, zawierającymi co najmniej 6 atomów węgla, otrzymuje się w obecności kwaśnych katalizatorów, sprzyjających kondensacji, innego rodzaju produkty kondensacji, które rozpuszczają się w organicznych rozpuszczalnikach i wodzie albo w jednym z tych rozpuszczalników. Jako alkohole wielowartościowe, zawierające co najmniej 6 atomów węgla, nadają się alkohole wielowinyłowe, wielogliceryny, cu-

kier, jak na przykład cukier gronowy, jednosacharydy, dwusacharydy i wielosacharydy, dalej wodany węgiel i ich produkty przemiany, skrobia, dekstryna, błonnik i ich produkty rozkładu, uwodornienia i alkilowania, sorbit, mannit. Zamiast alkoholów wielowartościowych można też stosować ich estry, przyczem jednak należy przestrzegać takich warunków pracy, aby podczas przebiegu przemiany wytworzyły się odpowiednie alkohole. Jako kwaśne katalizatory można stosować znane katalizatory, sprzyjające kondensacji, jak na przykład: mocne kwasy, jak kwas siarkowy, kwas solny, kwas fosforowy, kwas jedno i dwuchlorooctowy, kwas borofluorooctowy (jest to złożony związek z kwasu oc-

towego i fluorku boru), kwas szczawiowy, kwas mrówkowy, kwas mleczny, aromatyczne kwasy sulfonowe, dalej chlorek cynku, chlorek glinu. Przemianę można przeprowadzać w temperaturach od 0° do mniej więcej 100°C.

Jako cykliczne ketony, to jest ketony, posiadające grupę $C=O$ jako człon pierścienia, nadają się na przykład cykloheksanon, 2-metylocykloheksanon, 3-metylocykloheksanon, 4-etylocykloheksanon, 4-chlorocykloheksanon, α -oksyczterohydro-naftalen.



Prawdopodobnie powstają przy przemianie z wydzielaniem się wody przez reakcję pomiędzy wodorotlenowemi grupami alkoholu i tlenu ketonu cyklicznego związku cykliczne w rodzaju eteru. Produkty przemiany otrzymuje się bezpośrednio w stosunkowo bardzo czystej postaci.

Otrzymane według niniejszego sposobu bezpostaciowe produkty odznaczają się oprócz wymienionej już rozpuszczalności, zwłaszcza wielką elastycznością, bezbarwnością wytworzonych z produktów tych lakierów i bardzo wielką odpornością na działania chemiczne i fizyczne, są one przeto bardzo cenne i mogą być stosowane do najrozmaitszych celów technicznych. Rozpuszczają się one niekiedy w wodzie, wogóle są rozpuszczalne w większości rozpuszczalników organicznych, np. są łatwo rozpuszczalne w alkoholach, estrach, trudno rozpuszczalne w alifatycznych węglowodorach. Otrzymane według niniejszego sposobu produkty są odporne na działania chemiczne jak i również na działanie wyz-

szych temperatur. Tak na przykład w przeciwieństwie do cukru acetonowego przy ogrzewaniu produktów przemiany otrzymanych z cukru i cyklicznych ketonów, do mniej więcej 200°C nie występuje jeszcze żadna zmiana koloru tych produktów.

Przykład I. 100 części wagowych alkoholu wielowinylowego ogrzewa się do 80°C przy użyciu chłodnicy zwrotnej, mieszając dobrze, z mieszaniną, składającą się z 250 części wagowych alkoholu, 250 części wagowych benzenu, 130 części wagowych metylocykloheksanonu i 2 części wagowych stężonego kwasu siarkowego. Po 2 — 3 godzinach następuje zupełne rozpuszczenie. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika zapomocą pary wodnej, przemyciu i suszeniu w próżni, produkt przemiany otrzymuje się w postaci drobno sproszkowanego białego proszku, który jest nierozpuszczalny w wodzie i rozpuszczalny w węglowodorach i innych organicznych rozpuszczalnikach.

Przykład II. 200 części wagowych octanu wielowinylowego rozpuszcza się w 1800 częściach wagowych alkoholu, a do tego dodaje się 10 części wagowych stężonego kwasu siarkowego i 220 części wagowych cykloheksanonu. Otrzymany roztwór ogrzewa się, mieszając w temperaturze 80°C. Po 10 godzinach zmydlenie reszty acetylowej jest ukończone a równocześnie i acetalizacja z cykloheksanonem (to jest utworzenie związku acetalowego). Przez strącenie zapomocą wody, wymycie kwasu i suszenie w próżni otrzymuje się produkt przemiany w postaci białego proszku, rozpuszczalnego w organicznych rozpuszczalnikach i nierozpuszczalnego w wodzie. Otrzymany produkt nadaje się jako surowiec do wytwarzania lakierów i materiałów, dających się prasować. Zamiast stężonego kwasu siarkowego można też dodać jako katalizatora 12 części wagowych stężonego kwasu solnego.

Przykład III. 100 części wagowych

alkoholu wielowinylowego rozpuszcza się w 900 częściach wagowych wody. Otrzymany roztwór zadaje się 5 częściami wagowymi stężonego kwasu siarkowego i 22 częściami wagowymi cykloheksanonu, a następnie miesza się w ciągu 6 godzin w temperaturze 90°C. Po upływie tego czasu, przemiana jest skończona. Otrzymany produkt rozpuszcza się jeszcze w wodzie i pęcznieje nieco w alkoholu. Przez strącenie acetonem i suszenie w próżni można otrzymać produkt przemiany w postaci bezbarwnego proszku. Nadaje się on w roztworze wodnym do zastosowania jako środek pomocniczy w włókiennictwie. Zamiast stężonego kwasu siarkowego można też dodawać jako katalizatora 12 części wagowych stężonego kwasu solnego.

Przykład IV. 140 części wagowych butyranu wielowinylowego dodaje się, mieszając do mieszaniny, składającej się z 400 części wagowych alkoholu i 170 części wagowych para-chlorocykloheksanonu. Gdy masa stała się dość jednolita i lepka, dodaje się 5 części wagowych stężonego kwasu siarkowego, rozcieńczonego 10 częściami wagowymi wody, a następnie ogrzewa się masę, mieszając dalej, w ciągu mniej więcej 6 godzin w temperaturze 80°C. Roztwór staje się przezroczysty i jednolity. Przez strącenie i przemywanie zapomocą wody otrzymuje się biały proszek, który jest trudnorozpuszczalny w alkoholu, acetonie jak również i w węglowodorach, jak benzenie, łatwiej rozpuszczalny w chlorowanych węglowodorach. Otrzymany produkt nadaje się do wytwarzania lakierów i przedmiotów prasowanych.

Przykład V. 100 części wagowych alkoholu wielowinylowego, otrzymanego przez częściowe zmydlenie octanu wielowinylowego i zawierającego jednak jeszcze mniej więcej połowę grup acetylowych, dodaje się, mieszając do mieszaniny, składającej się z 400 części wagowych al-

koholu, 120 części wagowych α -oksycetorohydronaftalenu i 5 części wagowych stężonego kwasu siarkowego. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się, mieszając dobrze, w ciągu 6 — 7 godzin w temperaturze 80°C. Lepkość otrzymanego roztworu zwiększa się z postępowaniem acetalizacji, przyczem acetalizacja przebiega szybciej niżeli dalsze rozszczepienie reszt acetylowych. Przez strącenie i przemywanie zapomocą wody otrzymuje się biały proszek, który jest trudnorozpuszczalny w większości organicznych rozpuszczalników i łatwiej rozpuszczalny w mieszaninach rozpuszczalników, jak spirytusie i benzenie. Otrzymany produkt nadaje się do wytwarzania przedmiotów prasowanych.

Zamiast kwasu siarkowego można stosować 2,5 części wagowych kwasu boro-fluorkooctowego.

Przykład VI. Do 900 części wagowych 60% -owego kwasu siarkowego dodaje się, mieszając dobrze, w temperaturze 0°C porcjami 100 części wagowych alkoholu wielowinylowego. Po dwóch godzinach dodaje się, mieszając, do jednolitego roztworu 110 części wagowych cykloheksanonu, a następnie utrzymuje się, mieszając dobrze, mieszaninę w ciągu 12 — 14 godzin w temperaturze 0°C. Po upływie tego czasu kondensacja jest skończona. W celu strącenia wytworzonego produktu dodaje się dwa litry wody z lodem. Wydzielający się w postaci białych płatków produkt przemywa się na lejku sączącym, zaopatrzonym w mieszkadło, zapomocą wody dopóty, dopóki kwas nie daje się już więcej wykryć. Po suszeniu w próżni w temperaturze 40° — 50°C, otrzymuje się produkt kondensacji, pęczniący w benzenie i podobnych rozpuszczalnikach. Nadaje się on do wytwarzania przedmiotów prasowanych.

Przykład VII. 500 części wagowych cukru gronowego zalewa się czterokrotną ilością cykloheksanonu, a następnie zadaje

się, mieszając i chłodząc, 100 częściami wagowymi kwasu siarkowego. Po trzygodzinnem mieszaniu w temperaturze pokojowej, cały cukier jest rozpuszczony. Do otrzymanego gęstego roztworu dodaje się pięciokrotną ilość eteru, a roztwór eterowy przemywa się kilkakrotnie zapomocą roztworu sody i dostateczną ilością wody, przez co usuwa się również i nadmiar cykloheksanonu. Po suszeniu zapomocą chlorku wapnia i odpędzeniu eteru, przemienia się syrop szybko w papkę krystaliczną, którą przemywa się zapomocą ligroiny i przesącza się. Krystaliczny produkt jest po jednorazowym przekrystalizowaniu z sześciokrotną ilością ligroiny zupełnie czysty i posiada kolor biały. Topi się on bez rozkładu w temperaturze 134°C. Zapomocą analizy elementarnej stwierdzono, że wytworzony w tych warunkach produkt stanowi dwucykloheksanoglukozę, która jest łatworozpuszczalna w alkoholach, estrach, aromatycznych węglowodorach, trudnorozpuszczalna w alifatycznych węglowodorach i nierozpuszczalna w wodzie.

Przykład VIII. 50 części wagowych drobno zmielonego cukru trzcinowego, 150 części wagowych metylocykloheksanonu i 20 części wagowych stężonego kwasu siarkowego, miesza się dokładnie w ciągu 6 godzin. Wytworzony lepki, żółty syrop rozcieńcza się pięciokrotną ilością alkoholu, w celu zobojętnienia wprowadza się amoniak, następnie odsącza się od wytworzonego siarczanu amonu, a przesącz odparowuje w próżni. Pozostaje słabo żółto zabarwiona lepka masa, która jest nierozpuszczalna w wodzie i łatworozpuszczalna w zwykle stosowanych organicznych rozpuszczalnikach.

Przykład IX. 100 części wagowych mannitu dodaje się, mieszając, do 400 części wagowych cykloheksanonu. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się, chłodząc i mieszając dobrze, 30 części wagowych stę-

żonego kwasu siarkowego. Mannit rozpuszcza się w ciągu jednej godziny, a po upływie drugiej godziny zaczynają wydzielać się kryształy. Masę zostawia się potem w spokoju przez 10 godzin, a następnie zalewa się ją tą samą ilością alkoholu i odsącza się pod ciśnieniem wydzielone kryształy. Czysta biała masa krystaliczna topi się po jednorazowym przekrystalizowaniu z alkoholu w temperaturze 89°C.

Przykład X. 100 części wagowych sorbitu zalewa się pięciokrotną ilością metylocykloheksanonu i miesza się po dodaniu 40 części wagowych stężonego kwasu siarkowego, w temperaturze zwykłej. Po upływie 30 minut, rozpuszcza się cały sorbit. Po czterogodzinnem mieszaniu zadaje się powstały prawie bezbarwny, gęsty produkt reakcji eterem i przemywa go się zapomocą roztworu sody a następnie zapomocą wody aż do odczynu obojętnego. Po wysuszeniu oddestylowuje się naprzód eter, a następnie nadmiar metylocykloheksanonu. Pozostaje 210 g bezbarwnej do słabo żółto zabarwionej żywicy, która jest stałą w temperaturze pokojowej i płynną w temperaturze 100°C. Otrzymana żywica jest nierozpuszczalna w wodzie i rozpuszczalna w większości organicznych rozpuszczalników, np. w eterze, alkoholu, benzenie.

Przykład XI. 100 części wagowych cukru trzcinowego miesza się z 100 częściami wagowymi alkoholu metylowego z dodatkiem 0,25 — 0,5% stężonego kwasu siarkowego, a następnie ogrzewa się na kąpieli wodnej przy użyciu chłodnicy zwrotnej tak długo do wrzenia, aż rozpuści się cały cukier. Następnie chłodzi się przezroczysty jak woda roztwór i miesza go się po dodaniu 300 — 400 części wagowych metylocykloheksanonu i 40 części wagowych stężonego kwasu siarkowego, w ciągu 4 godzin w temperaturze 0 — 5°C. Bezbarwny roztwór przemywa się do odczynu obojętnego zapomocą roztworu so-

dy i wody, a nadmiar metylocykloheksanonu oddestylowuje się w próżni. Pozostałe stały przezroczysty jak szkło żywicowaty produkt o stosunkowo niskiej temperaturze zmiękczenia. Jest on rozpuszczalny w wielu stosowanych zwykle organicznych rozpuszczalnikach, jak w alkoholach, ketonach, aromatycznych węglowodorach i trudnorozpuszczalny w benzenie.

Przykład XII. 100 części wagowych fruktozy miesza się razem z 300 częściami wagowymi cykloheksanonu i 40 częściami wagowymi stężonego kwasu siarkowego w temperaturze około 30 — 35°C. Osad rozpuszcza się w ciągu jednej godziny, a następnie zaczyna się zaraz wydzielanie się produktu krystalicznego aż na koniec cały roztwór tężeje na krystaliczną papkę. Powstałą dwucykloheksanonfruktozę oddziela się jak najdokładniej od przyłgniętego kwasu siarkowego i cykloheksanonu za pomocą przesączania pod ciśnieniem. Otrzymany produkt jest po jednorazowym przekrystalizowaniu z benzyny o temperaturze wrzenia 100 — 120°C czysty tak, że może być używany do analizy, i topi się w temperaturze 145°C.

Przykład XIII. 120 części wagowych dwumetoksytrójoksyheksanu, otrzymanego przez redukcję błonnika metylowego, miesza się z 50 częściami wagowymi stężonego kwasu siarkowego i 400 częściami wagowe-

mi parachlorocykloheksanonu, a otrzymaną mieszaninę miesza się w temperaturze pokojowej w ciągu 4 — 5 godzin. Następnie rozcieńcza się masę zapomocą benzenu, roztwór benzenowy wyklóca się kilkakrotnie wodą, suszy się zapomocą sody i przesącza. Przesącz odparowuje się, a na koniec oddestylowuje się nadmiar chlorocykloheksanonu w próżni. Po ostygnięciu otrzymuje się przezroczystą, słabo żółto zabarwioną, podobną do szkła pozostałość.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania produktów kondensacji, znamienny tem, że na alkohole wielowinyłowe działa się ketonami cyklicznymi w obecności środków kondensujących.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że zamiast alkoholu wielowinyłowego stosuje się ester wielowinyłowy.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że zamiast alkoholów wielowinyłowych stosuje się inne alkohole wielowartościowe.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.