

26 listopada 1924 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

№ 432.

Kl. 12 o 5.

Ludwig Knorr,
Jena,
i Hermann Weyland,
Berlin (Niemcy).

Sposób wytwarzania estrów kwasu ortokrzemowego.

Zgłoszono: 6 lipca 1920 r.

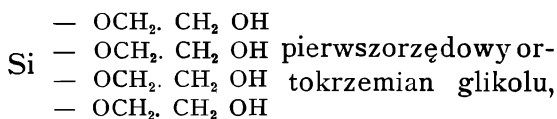
Udzielono: 12 sierpnia 1924 r.

Pierwszeństwo: 21 marca 1914 r. (Niemcy).

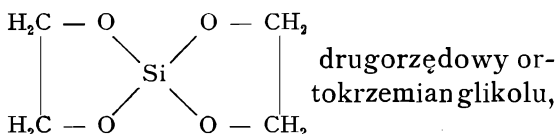
Stwierdzono, że przy ogrzewaniu znanych prostych estrów kwasu krzemowego, jak np. estr trójetylowy $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ z alkoholami wielowartościowymi otrzymuje się w sposób łatwy, przy odłączeniu alkoholu, nowe estry kwasu ortokrzemowego, które, zgodnie z ich własnościami, nadają się do celów terapeutycznych.

Zależnie od stosunku ilościowego, w jakim działa się wielowartościowymi alkoholami na kwas ortokrzemowy, udaje się otrzymywać różne produkty reakcji, w których zestryfikowana jest jedna, dwie lub więcej alkoholowych grup wodorotlenowych. Te produkty należy określić jako pierwszorzędowe, drugorzędowe, trze-

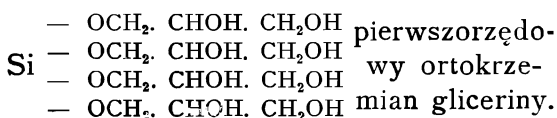
ciorzędowe i t. d. ortokrzemiany alkoholi wielowartościowych. Można było np. otrzymać z glikolu dwa estry:

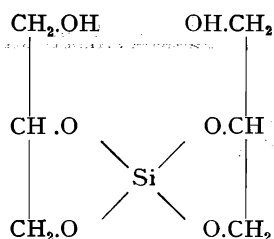


i

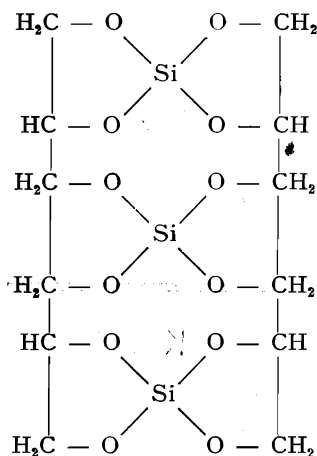


a z gliceryny trzy pochodne:





drugorzędowy
ortokrzemian
gliceryny i



trzeciorzędowy
ortokrzemian
gliceryny.

Z tych estrów glikolowych oraz glicerynowych te, które posiadają zestryfikowane wszystkie alkoholowe grupy wodorotlenowe, są nierozpuszczalne w wodzie, pozostałe, t. j. obydwie estry pierwszorzędowe oraz drugorzędowy estr glicerynowy rozpuszczają się w wodzie w każdym stosunku, co stanowi rzadką własność dla krzemowych związków organicznych.

Obydwie estry pierwszorzędowe przedstawiają w cieple ciężko płynne syropy, na zimnie — przezroczyste, ciągnące się, elastyczne żelatyny, pozostałe są to stałe, bezpostaciowe substancje, które nie posiadają punktu topności, lecz rozkładają się przy wyższej temperaturze, zwęglają się. Wobec tego można te substancje odróżnić napewno jedną od drugiej tylko zapomocą analizy.

Analiza tych związków przedstawiała trudności z tego powodu, że dokładną wartość dla węgla można było otrzymać tylko wtedy, gdy spalano substancje zmieszane z dwutlenkiem ceru w stru-

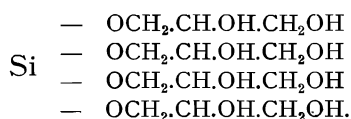
mieniu wilgotnego tlenu. Wobec tego trzeba było przeprowadzać określenie węgla i wodoru osobno, z oddzielnymi próbkami substancji.

Wszystkie estry przechowywane w stanie suchym, są trwałe nieograniczenie długo. Większość estrów, mianowicie pierwszorzędowe, są silnie hygroskopijne. W wodnych roztworach ulegają one zmydleniu, przyczem, przy dostatecznym stężeniu zastyga płyn na galaretę kwasu krzemowego. Kwasy i zasady szybko zmydlają wszystkie te estry.

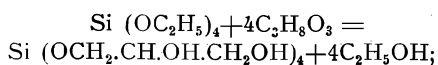
Również i nierozpuszczalne z tych estrów okazały się przy badaniach terapeutycznych w znacznym stopniu reabsorbującymi, ponieważ wielka część wydzielą się przez mocz. U zdrowych ludzi, na przykład, z ortokrzemian glicerynowego przeszło 30% przyjętego kwasu krzemowego było wydzielone przez mocz.

Przykład 1.

Pierwszorzędowy ortokrzemian glicerynowy.



Gliceryna i czteroetylowy estr krzemowy nie mieszają się ze sobą przy zwykłej temperaturze. Jeżeli jednak ogrzewać 4 cząsteczki gliceryny, obezwodnionej starannie przez ogrzewanie do 200°, z 1 cząsteczką czystego estru kwasu krzemowego (stały punkt wrzenia 165°), w ciągu kilku godzin w autoklawie, najlepiej przy wstrząsaniu lub mieszaniu, do 150°, wtedy otrzymuje się przezroczysty, jednorodny płyn, z którego, po ogrzaniu do 100° w próżni, można oddestylować ilość alkoholu odpowiadającą równaniu:



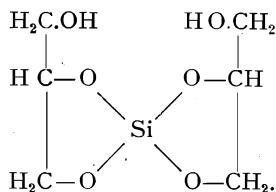
pierwszorzędowy ortokrzemian gliceryny pozostaje w naczyniu destylacyjnym jako przezroczysta i elastyczna żelatyna o słodkawym smaku.

		Obliczono	Znaleziono
0,2716 g substancji:	0,3622 g CO ₂ ,	C 35,68,	36,37,
0,2100 g	„ 0,1300 g H ₂ O,	H 7,19,	6,93,
0,9836 g	„ 0,1506 g SiO ₂ .	Si 7,21.	7,19.

Masa jest tak ciągliwa, że dopiero między 60° a 70° staje się leniwie płynnym syropem. Substancja miesza się z wodą, alkoholem i gliceryną, w każdym stosunku. W eterze, eterze nadtowym, chloroformie i estrze octowym jest nierozpuszczalna. Stężone roztwory wodne zastygają po kilku godzinach, wydzielając galarety kwasu krzemowego.

Przykład 2.

Drugorzędowy ortokrzemian gliceryny.



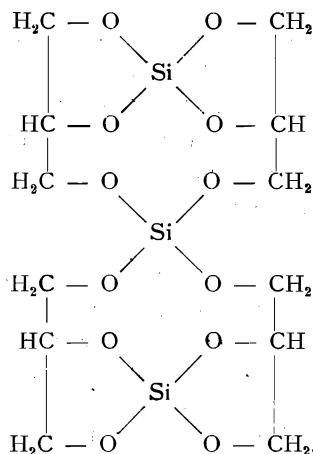
Jeżeli ogrzewać według wskazanego sposobu glicerynę i estr kwasu krzemowego w stosunku 2 cząsteczek gliceryny na 1 cząsteczkę estru kwasu krzemowego, wtedy po oddestylowaniu do stałej wagi, otrzymuje się stała krucha masa, pęcherzowato zastygła, która daje się łatwo rozetrzeć na miazgi proszek i która, według zawartości krzemu, składa się głównie z drugorzędowego ortokrzemianu glicerynowego.

0,4232 g substancji:	0,1148 g SiO ₂ .
Obrachowano	Znaleziono
Si 13,58	Si 12,73.

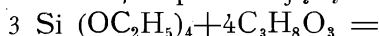
Z właściwości rozpuszczalności i łatwego zmydlenia jest ta substancja podobna do estrów pierwszorzędowych.

Przykład 3.

Trzeciorzędowy ortokrzemian gliceryny.



Emulsja 4 cząsteczek gliceryny i 3 cząsteczek estru kwasu krzemowego, ogrzewana przez wiele godzin w autoklawie do 150°, najlepiej przy wstrząsaniu lub mieszaniu, zamienia się na przezroczysty, jednorodny płyn, z którego można oddestylować w próżni, przy 100°, ilość alkoholu, odpowiadającą równaniu:



$\text{Si}_3(\text{O}_3\text{C}_3\text{H}_5)_4 + 12 \text{ C}_2\text{H}_5\text{.OH}$, przyczem trzeciorzędowy ortokrzemian gliceryny pozostaje jako stała, krucha, pęcherzowato zastygła masa. Przez silne suszenie drobno sproszkowanej substancji przy 120° do 170° można z łatwością wydzielić resztę śladów alkoholu i nadmiaru estru kwasu krzemowego.

0,3127 g substancji:	0,3797 g CO ₂ ,
0,2876 g	„ 0,1215 g H ₂ O
0,6124 g	„ 0,2524 g SiO ₂ .
Obliczono:	Znaleziono:
C 32,65,	C 33,12,
H 4,57,	H 4,73,
Si 19,25,	Si 19,34.

Ta sama substancja powstaje przy zastosowaniu dowolnego nadmiaru estru kwasu krzemowego, i w tym wypadku daje się reakcja wygodnie przeprowadzić przy temperaturze cokolwiek niższej np. na łaźni wodnej. Nadmiar estru

kwasu krzemowego wydala się wtedy jednocześnie z alkoholem etylowym przez odpędzenie w próżni i mocne suszenie drobno sproszkowanego produktu.

Substancja nie posiada ani zapachu ani smaku. W przeciwieństwie do estrów pierwszo i drugorzędowych, jest ona zupełnie nierozpuszczalna w wodzie. W zasadach rozpuszcza się na zimnie wolno, prędzej przy ogrzewaniu, jednocześnie zmydlając się; przy ogrzewaniu z kwasami mineralnymi zamienia się również przy odszczepieniu gliceryny na bezpostaciowy kwas krzemowy.

Przykład 4.

Według opisanej metody otrzymano jako dalsze przykłady:

Pierwszorzędowy ortokrzemian glikolu.

Ciągnąca się żelatyna, podobna do pierwszorzędowego krzemianu glicerynowego, rozpuszczalna w wodzie.

1, 6960 g substancji:	0,3742 g SiO_2
Obliczono:	Znaleziono:
Si 10,39,	Si 10,35.

Drugorzędowy ortokrzemian glikolu.

Bezpostaciowa, krucha masa, podobna do trzeciorzędowego ortokrzemianu gliceryny.

0,5224 g substancji:	0,2204 g SiO_2
Obliczono:	Znaleziono:
Si 19,07	Si 19,80.

Obydwie pochodne glikolowe otrzymano przez wstrząsanie części składowych przy 50° do 60°.

Pierwszorzędowy ortokrzemian manitu.

Masa bezpostaciowa, podobna do wosku, łatwo zmydlająca się już przez wodę.

0,5025 g substancji:	0,0409 g SiO_2
Obliczono:	Znaleziono:
Si 3,76	Si 3,82.

Szóstorzędowy ortokrzemian manitu.

Masa bezpostaciowa, krucha, podobna do trzeciorzędowego ortokrzemianu gliceryny.

0,3918 g substancji:	0,1655 g SiO_2
Obliczono:	Znaleziono:
Si 19,43	Si 19,82.

Pierwszorzędowy ortokrzemian glukozy:

Przygotowany przez ogrzewanie do 100° w autoklawie 1 cząsteczki estru kwasu krzemowego, 4 cząst. glukozy i 100 cząst. absolutnego alkoholu. Substancja stała, bezpostaciowa, silnie hygroskopijna.

0,4352 g substancji:	0,0330 g SiO_2
Obliczono:	Znaleziono:
Si 3,80	Si 3,55.

Z cukru trzcinowego z estrem kwasu krzemowego udało się otrzymać jedynie tylko produkty silnie zabarwione na brunatno.

Próby specjalnie podjęte wykazały, że nie jest możliwym otrzymywanie wyżej opisanych produktów w stanie czystym, przy bezpośrednim użyciu czterochlorku krzemowego, zamiast czteroeetylowego estru krzemowego. Okazało się, że kwas solny, uwalniający się przy reakcji, działa w sposób zmieniający na produkty, jakie najsamprzód powstają, tak, że otrzymują się mieszaniny złożone, których rozdzielenie byłoby bardzo utrudnione. Wobec tego zaleca się stosowanie sposobu wytwarzania estrów kwasu ortokrzemowego z czterochlorku krzemu przez czteroester.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania estrów kwasu ortokrzemowego z alkoholami wielowartościowymi, tem znamieny, że ogrzewa się w stosunkach zmiennych znane, zwyczajne, estry kwasu krzemowego, jak czterometylowy lub czteroetylowy estr kwasu krzemowego z wielowartościowymi alkoholami.

Ludwig Knorr i Hermann Weyland.

Zastępca: Cz. Raczyński,
rzecznik patentowy.