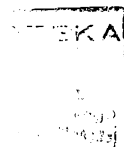


Warszawa, 12 października 1934 r.

URZĄD PATENTOWY



607c 41/10



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20437.

Kl. 12 o, 5/09.

Henkel & Cie, G. m. b. H.
(Düsseldorf, Niemcy).

Sposób wytwarzania wyższych eterów.

Zgłoszono 6 lutego 1933 r.

Udzielono 27 sierpnia 1934 r.

Pierwszeństwo: 26 marca 1932 r. (Niemcy).

Stwierdzono, że można wytwarzać etery, zawierające co najmniej 8 atomów węgla w cząsteczce, w sposób prosty, działając na estry wyższych alifatycznych lub hydroaromatycznych alkoholi i kwasów tlenowych alkoholami lub fenolami w alkalicznym ośrodku, względnie alkoholami lub fenolanami.

Jako estry wyższych alkoholi alifatycznych lub hydroaromatycznych oraz kwasów tlenowych można stosować np. estry kwasu siarkowego lub fosforowego oraz alkoholi, jak alkoholu dodecyłowego, mirystynowego, cetyłowego, oleinowego, cykloheksylowego, alkoholi żywicznych, naftenowych lub ich mieszaniny i t. d.

Estry te można łączyć z alkoholami metylowym, butylowym, dodecyłowym, fenolami, naftolami i t. d. w alkalicznym środowisku. Składniki reakcyjne mogą być podstawiane dowolnymi grupami, o ile nie wpływają one ujemnie na reakcję. Takimi grupami są np.: grupa eterowa i sulfonowa, alkylowa, arylowa i t. d.

Cenne produkty uzyskuje się, stosując do reakcji alkohole wielowartościowe. W zależności od warunków reakcyjnych uzyskuje się polietery albo etery, podstawione oksygrupami. Jako przykład można podać wiązanie estrów z monoalkoholanami glikolu lub gliceryny.

Produkty reakcji można stosować jako

środki zmiękczające w przemyśle kosmetycznym i t. d. oraz jako półprodukty do wyrobu innych cennych związków.

Przykład I. 8 części metalicznego sodu rozpuszcza się w stanie doskonale rozdrobnionym w 100 częściach bezwodnego glikolu. Tak uzyskany roztwór glikolanu w glikolu zadaje się ciepłym roztworem, zawierającym 100 części soli sodowej estru dodecyłowego kwasu siarkowego w 200 częściach bezwodnego glikolu. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się przez 5 godzin do wrzenia, przyczem wkrótce zaczyna wydzielać się z roztworu siarczany sodu. Po ostygnięciu mieszaninę rozcieńcza się podwójną ilością gorącej wody, zakwasza małą ilością kwasu solnego i gotuje 10 minut. Olej, wydzielony na górze, oddziela się i destyluje w próżni. Otrzymuje się z dobrą wydajnością eter β -oksyetylowododecyłowy o punkcie wrzenia $170^{\circ} - 174^{\circ}\text{C}$ przy 15 mm słupa rtęci.

Przykład II. 37,7 części jednosodowej pochodnej gliceryny, uzyskanej działaniem ługu sodowego, rozpuszcza się w 200 częściach czystej gliceryny przez dłuższe ogrzewanie do 200°C . Powyższy roztwór zadaje się w 200°C roztworem, zawierającym 109 części technicznej soli sodowej estru dodecyłowego kwasu siarkowego (87,7%) i 300 części czystej gliceryny, i ogrzewa, silnie mieszając, przez 5 godzin w temperaturze $190 - 200^{\circ}\text{C}$. Po ochłodzeniu mieszaninę rozcieńcza się podwójną ilością gorącej wody, zakwasza małą ilością kwasu solnego i 10 minut ogrzewa do wrzenia. Warstwę oleistą, wydzieloną na górze, oddziela się i po wysuszeniu destyluje w próżni przy 120°C . Uzyskuje się z dobrą wydajnością eter β - γ -dwuoksy-propyloво-dodecyłowy w postaci oleistej cieczy, która przy ochłodzeniu zastyga na masę, podobną do łożu. Punkt wrzenia wynosi $210^{\circ} - 215^{\circ}\text{C}$ przy 15 mm Hg.

Przykład III. 118,6 g jednosodowego glicerynianu rozpuszcza się w temperaturze 150°C w 500 g gliceryny i dodaje 300 g

soli sodowej estru dodecyłowego kwasu siarkowego. Przez podwyższenie temperatury do 180° rozpuszcza się wszystko, a przez mieszanie i stopniowe podwyższenie temperatury do 215°C doprowadza się reakcję do końca w ciągu 8 — 9 godzin. Mieszaninę otrzymaną wprowadza się do podwójnej ilości wody gorącej, zakwasza słabo kwasem solnym i ogrzewa prawie do wrzenia. Po ochłodzeniu oddziela się wodną warstwę od powstałego produktu reakcji, pływającego na górze. Produkt reakcji, przemyty ponownie gorącą wodą i rozcieńczonym roztworem soli kuchennej, uwalnia się w próżni od wody i frakcjonuje przy 3 mm Hg. Po przedgonie destyluje eter glicerynowo-monododecyłowy przy 198°C .

Przykład IV. 38 g glicerynianu sodu rozpuszcza się w 200 g gliceryny i dodaje 106 g soli sodowej estru tetradecylowego kwasu siarkowego i 300 g gliceryny. W ciągu 6 godzin ogrzewa się do $190^{\circ} - 210^{\circ}\text{C}$, silnie mieszając, i następnie przerabia, jak w przykładzie III. Otrzymany eter glicerynowo-jednotetradecylowy posiada punkt wrzenia $206^{\circ} - 207^{\circ}\text{C}$ przy 3 mm Hg.

Przykład V. 35 g glicerynianu sodu rozpuszcza się w 400 g gliceryny i poddaje reakcji ze 104 g soli sodowej estru heksadecylowego kwasu siarkowego, przerabiając jak w przykładzie IV. Uzyskany eter glicerynowo-monoheksadecylowy posiada punkt wrzenia $205^{\circ} - 206^{\circ}\text{C}$ przy 1 mm Hg.

Przykład VI. 34,2 g glicerynianu rozpuszcza się w 400 g bezwodnej gliceryny i ogrzewa ze 111,6 g soli sodowej estru oktodecyłowego kwasu siarkowego w ciągu 8 godzin w temperaturze $210^{\circ} - 215^{\circ}\text{C}$ i poddaje dalszej przeróbce, jak w poprzednich przykładach. Uzyskany eter glicerynowo-monooktodecyłowy posiada punkt wrzenia $215^{\circ} - 220^{\circ}\text{C}$ przy 2 mm Hg (łatwo rozkłada się).

Przykład VII. 57,6 g soli sodowej estru dodecyłowego kwasu siarkowego i 23,2

części fenolanu sodu ogrzewa się ze 150 częściami wagowymi fenolu w ciągu kilku godzin przy 160°C. Produkt reakcji wprowadza się do wody, oleistą warstwę oddziela w rozdzielaczu od wodnego roztworu i przemywa kilkakrotnie gorącą wodą. Produkt reakcji destyluje się w próżni przy 2 mm Hg, przyczem główna ilość destyluje przy 162° ÷ 165°C. Klarowny destylat zastyga przy ochłodzeniu na bezbarwną krystaliczną masę o punkcie topnienia 25°C.

Przykład VIII. 350 części wagowych dwugliceryny (punkt wrzenia 230° ÷ 235°C przy 2,5 mm Hg) zadaje się 40 częściami wagowymi ługu sodowego 50%. Otrzymaną mieszaninę odwadnia się przez ogrzewanie do 150° ÷ 170°C przy 15 mm Hg. Tak otrzymany roztwór związku sodowego dwugliceryny w nadmiarze dwugliceryny zadaje się przy 120°C 151 częściami wagowymi soli sodowej estru dodecyłowego kwasu siarkowego (95,5%) i ogrzewa, mieszając, bez dostępu powietrza przez 8 godzin do 190° ÷ 205°C. Po ochłodzeniu wprowadza się mieszaninę reakcyjną do około 1000 części wagowych nasyconego roztworu soli kuchennej i ogrzewa przez krótki czas do wrzenia. Po krótkim staniu wydziela się nad wodnym roztworem surowy, zawierający wodę eter dwuglicerynowo-monododecyłowy kwasu siarkowego jako masa, podobna do mydła. Po przeróbce i oczyszczeniu jest on żółtawym, bardzo lepkiem olejem, z łatwością emulgującym się z wodą.

W podobny sposób można wytwarzać monododecyloeter trójgliceryny i innych poligliceryn oraz odpowiednie etery decyłowe, tetradecylowe i heksadecylowe wymienionych poligliceryn.

Również odpowiednie etery dwuglikolu i odpowiednich poliglikoli można otrzymać z łatwością według powyższego przykładu.

Przykład IX. 470 części wagowych poligliceryny, pozbawionej gliceryny i dwugliceryny, miesza się z 40 częściami wagowymi ługu sodowego (50%) i odwadnia, o-

grzewając stopniowo do 150° ÷ 160°C przy 40 mm Hg. Powyższą mieszaninę zadaje się następnie 158 częściami wagowymi soli sodowej estru dodecyłowego kwasu siarkowego (91%) i ogrzewa, mieszając, przez 5 godzin do 210°C. Po ochłodzeniu ekstrahuje się mieszaninę reakcyjną w temperaturze 21°C, mieszając, ksylenem. Oczyszczone wyciągi ksylenowe dają po odparowaniu eter dodecyłowopoliglicerynowy, który przez ogrzanie do 160°C przy 2 mm można oczyścić od ewentualnie zawartego alkoholu dodecyłowego. Eter dodecyłowopoliglicerynowy rozpuszcza się w wodzie ze słabym zmętnieniem na pienne roztwory, które ze wszelkimi tłuszczami i rozpuszczalnikami dają bardzo trwałe emulsje.

W podobny sposób można wytwarzać również etery dwu- i polisacharydów, jak cukrów, strobi, celulozy i tym podobnych.

Przykład X. Mieszaninę 600 części wagowych gliceryny (98,5%) i 70 części wagowych ługu sodowego (5%) odwadnia się przez powolne ogrzewanie do 150° ÷ 160°C przy 40 mm ciśnienia. Do otrzymanego roztworu glicerynianu jednosodowego w nadmiarze gliceryny dodaje się 184 części wagowych soli sodowej estru oktyłowego kwasu siarkowego i ogrzewa, mieszając, 4 godziny do 200° ÷ 210°. Następnie mieszaninę ochładza się do około 70°C, zadaje 200 częściami wagowymi benzyny i silnie miesza przez krótki czas. Roztwór dzieli się na dwie warstwy. Górną warstwę oddziela się, a dolną wyciąga ponownie 1 do 2 razy benzyną. Po odparowaniu benzyny pozostaje eter oktyłowo- β,γ -dwuoksypropylowy jako gęsty olej, który oczyszcza się przez destylację w próżni. Czysty eter jest płynem klarownym, jak woda, wrze przy 2 mm Hg o temperaturze 135° ÷ 137°C. Eter rozpuszcza się w wodzie ze słabym zmętnieniem, wytwarzając roztwór pieniący.

Przykład XI. 600 części wagowych gliceryny (98,5%) miesza się z 54 częściami wagowymi ługu sodowego (50%). Miesza-

ninę odwadnia się przez powolne ogrzewanie do $150^{\circ} \div 160^{\circ}\text{C}$ przy 40 mm ciśnienia, poczem zadaje się 173 częściami wagowymi soli sodowej estru dodecyłowego kwasu siarkowego i traktuje, jak podano w przykładzie X. Otrzymuje się eter dodecyłowo- β,γ -dwuoksypropyłowy jako klarowną ciecz, krystalizującą przy dłuższem staniu w temperaturze pokojowej. Punkt wrzenia mieszaniny wynosi $159^{\circ} \div 161^{\circ}\text{C}$ przy 2 mm Hg.

Przykład XII. 308 części wagowych technicznej mieszaniny estrów tłuszczowych kwasu siarkowego, zawierającej 18 części wagowych nadmiaru 90%-owego kwasu siarkowego (pochodzącego z sulfonowania), wprowadza się, mieszając, w temperaturze 100°C do roztworu glicerynianu sodu w bezwodnej glicerynie. W celu otrzymania tego roztworu glicerynianu sodu w glicerynie stosuje się 1100 części wagowych gliceryny, w której rozpuszcza się 92 części wagowe 100% NaOH i przez ogrzewanie i oddestylowanie wody przeprowadza w glicerynian jednosodowy. Zobojętnianie, występujące przy dodaniu estrów kwasu siarkowego do roztworów glicerynianu sodu, jest połączone z nieznacznem ogrzaniem. Po gruntownem przemieszaniu produkt ogrzewa się dodatkowo przez kilka godzin do 200°C . Przeróbka następuje, jak opisano w przykładach II — VI. Otrzymuje się mieszaninę produktów końcowych, opisanych w tych przykładach.

Przykład XIII. 100 części wagowych gliceryny (98,5%) zadaje się roztworem, składającym się z 4 części wagowych NaOH i 5 części wagowych wody. Mieszaninę odwadnia się przez ogrzanie do 215°C . Do tak przygotowanego roztworu glicerynianu sodu w glicerynie dodaje się przy $210^{\circ} \div 215^{\circ}\text{C}$, mieszając, 40 części wagowych mieszaniny soli sodowych estrów alkoholi naftenowych kwasu siarkowego (liczba acetylowa mieszaniny alkoholi naftenowych wynosi 161). Mieszaninę ogrzewa się przez 4

godziny do 215°C . Po ochłodzeniu rozcieńcza się wodą i oddziela wydzielony olej. Mieszaninę eterów, utworzonych z alkoholi naftenowych i gliceryny, otrzymuje się w postaci brązowego, klarownego oleju.

Przykład XIV. 14 części wagowych 1-metoksy-10-dekanolu rozpuszcza się w 55 częściach wagowych absolutnego eteru. Następnie dodaje się w temperaturze $+5$ do $+10^{\circ}\text{C}$ ostrożnie w małych dawkach 8,7 części wagowych kwasu chlorosulfonowego. Miesza się dobrze przez krótki czas, usuwa kwas solny przez przepędzanie powietrza i eter zagęszcza ostrożnie w próżni. Tak otrzymany kwaśny eter 1-metoksy-10-dekanolowy kwasu siarkowego wprowadza się, dobrze mieszając, w temperaturze 110°C do odwodnionego przez dłuższe ogrzewanie do 170°C przy 13 mm ciśnienia roztworu glicerynianu sodu w glicerynie, otrzymanego z 200 części wagowych gliceryny, 8 części wagowych NaOH i 10 części wagowych wody. Mieszaninę ogrzewa się wreszcie dodatkowo przez 2 godziny do 215°C . Produkt reakcji rozcieńcza się następnie wodą i ewentualnie ogrzewa w celu lepszego rozdzielenia się utworzonych warstw. Eter glicerynowy oddziela się i rozpuszcza w eterze. Po przeróbce otrzymuje się eter 1-metoksy-decyłowy gliceryny w postaci oleju, słabo zabarwionego jasno-brązowo.

Przykład XV. 70 części wagowych gliceryny zadaje się roztworem, zawierającym w 5 częściach wagowych wody 4 części wagowe NaOH . Mieszaninę odwadnia się przez ogrzanie do 215°C . Do tak przygotowanego roztworu glicerynianu sodu w glicerynie wprowadza się szybko, mieszając, 19 części wagowych soli sodowej dwuestru siarkowego dekandiolu-1,10. Temperaturę mieszaniny ($215^{\circ} \div 220^{\circ}\text{C}$) utrzymuje się jeszcze przez 4 godziny. Po ochłodzeniu oddziela się górną oleistą warstwę i dolną warstwę zadaje roztworem soli kuchennej. Olej rozpuszcza się w eterze. Otrzymuje się po przeróbce dwu- (β,γ) -dwuoksypropy-

lo-oxy)-1,10 dekan w postaci prawie bezbarwnej masy mazistej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania wyższych eterów, zawierających w cząsteczce co najmniej 8 atomów węgla, znamieny tem, że estry wyższych alifatycznych lub hydroaromatycznych alkoholi i kwasów tlenowych

ogrzewa się z alkoholami lub fenolami w alkalicznym ośrodku, względnie z alkoholami lub fenolanami.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że stosuje się alkoholańy, wytworzone z alkoholi wielowodorotlenowych.

Henkel & Cie, G. m. b. H.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.



p21615