

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 32457

Kl. 12 q, 6/02

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

Sposób otrzymywania produktów kondensacji

MKP 608 g 9/20
MB

Zgłoszono 12 listopada 1938

Udzielono 13 grudnia 1943

W patencie niemieckim nr 655999 opisany jest sposób, według którego kwasy aminometanosulfonowe poddaje się przemianie z wyższymi kwasami tłuszczowymi lub ich pochodnymi. Przy tym otrzymuje się produkty przemiany, zawierające zawsze pewną ilość mydeł odpowiadających wyższemu kwasom tłuszczowym.

Obecnie stwierdzono, że podobne produkty kondensacji otrzymuje się, praktycznie biorąc, z wydajnością ilościową równą teoretycznej, jeżeli amidy kwasów karbonowych, posiadające co najmniej jeden atom wodoru przy azocie i co najmniej 6 alifatycznie lub cykloalifatycznie związanych atomów węgla w cząsteczce, poddaje się przemianie ze związkami aldehydo- lub ketonodwusiarczynowymi (tj. związka-

mi addycyjnymi aldehydu względnie ketonu i kwaśnego siarczynu) względnie ich składnikami, ewentualnie w obecności rozpuszczalników. Produkty reakcji mogą być też podstawione albo przerwane w ich szkieletach węglowym hetero-atomami względnie grupami hetero-atomów.

Jako amidy, nadające się do wykonywania sposobu według wynalazku niniejszego, wymienia się tytułem przykładu amidy następujących kwasów: kwasu kapronowego, α -etyloheksylowego, kaprynowego, laurynowego, mirystynowego, palmitynowego, stearynowego, undecylenowego, olejowego, 9,10-dwuchlorostearowego, kwasu z oleju rycynowego. Zamiast tych kwasów czystych można stosować również i mieszaniny techniczne, np. kwas tłuszcz-

czowy z jader kokosowych, kwas tłuszczowy z ziarn palmowych, kwas tłuszczowy z oleju palmowego, kwas tłuszczowy z oleju soi, kwas tłuszczowy z oleju lnianego, kwas tłuszczowy z tranu, utwardzone kwasy tłuszczowe z soi i tranu, kwasy karbo-
nowe, które otrzymuje się przy utlenianiu parafin, np. frakcje, zawierające przeważnie kwasy karbo-
nowe o 7—9 atomach węgla w cząsteczce, albo frakcje, zawierające przeważnie tak zwane kwasy tłuszczowe mydeł, a mianowicie kwasy karbo-
nowe o 12—18 atomach węgla w cząsteczce. Dalej można stosować kwas *p*-izooktylo-
benzoesowy, izooktylofenoksyoctowy, do-
decylofenoksyoctowy, dwuizobutylobenzo-
esowy, trójizobutylofenylooctowy, trójizo-
butylohydrocynamonowy, *p*-butylocyklo-
heksylo- γ -masłowy, dodecylooksyoctowy,
oktadecylomerkaptopropionowy, mirysty-
losarkazyd, jednododecyloamid kwasu bur-
sztynowego, jedno(*p*-dodecylo)-anilid kwa-
su dwuglikolowego, kwas *N*-dodecylo-*N*-
metyloaminooctowy, kwas *p*-(oktylosulfo-
nylo)-aminobenzoesowy, kwasy montano-
we, naftenowe i żywicowe oraz ich pro-
dukty uwodorniania.

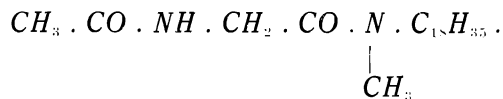
Można też stosować amidy podstawio-
ne, o ile zawierają one jeszcze jeden atom
wodoru przy azocie, np. metyloamidy, ety-
loamidy, butyloamidy, benzyloamidy, ary-
lidy.

Amidami, nadającymi się do wykony-
wania sposobu niniejszego i posiadającymi
co najmniej 6 alifatycznie lub cyklo-
alifatycznie związanych atomów węgla, są
np. amid kwasu laurynowego, amid kwasu
olejowego, metyloamid kwasu z oleju ko-
kosowego, butyloamid kwasu kaprylowe-
go, dodecyloamid kwasu octowego, izo-
heptyloamid kwasu mrówkowego, oksy-
etyloamid mieszanin kwasów karbonowych
o 7—9 atomach węgla w cząsteczce, po-
wstających przy utlenianiu parafin, izo-
oktyloamid kwasu kaprylowego, butylo-
amid kwasu propionowego, czterodecylo-

amid kwasu benzoowego, heksadecylo-
amid kwasu *p*-chlorobenzoesowego, buty-
looksyetyloamid kwasu kaprynowego,
dwumetyloamino-etyloamid kwasu olejo-
wego o wzorze

$$C_{17}H_{33} \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2,$$

metylooktadecenyloamid kwasu acetylo-
aminooctowego o wzorze



Jako aldehydy wymienia się w pierw-
szym rzędzie aldehyd mrówkowy lub jego
związki polimeryczne albo pochodne, np.
acetale; użyteczne są jednak również i in-
ne aldehydy, np. aldehyd octowy, aldehyd
masłowy, aldehyd izoheksyloowy, aldehyd
benzoesowy, lub ketony, np. aceton.

Dwusiarczyniami, które należy stosować
według wynalazku niniejszego, są przede
wszystkim sole potasowcowe i wapniowco-
we kwasu siarkawego, np. sole potasowe
i sodowe.

Sposób można przeprowadzać ogrzewa-
jąc amid w stanie ciekłym, stopionym przy
równoczesnym intensywnym mieszaniu na
przykład z dwusiarczynem aldehydu albo
ketonu. Można również stosować miesza-
niny związku dwusiarczynowego aldehydu
i związku dwusiarczynowego ketonu. Moż-
na jednak postępować i w ten sposób, że
amid poddaje się przemianie nie ze związ-
kiem dwusiarczyny z aldehydem lub ke-
tonem, lecz ze składnikami tworzącymi ten
związek. Dalej można amid przeprowadzać
najpierw w związek metyloowy, a następ-
nie poddawać przemianie z dwusiarczy-
nem.

Okazało się celowym domieszać do
masy stopionej substancji stałych w posta-
ci bardzo rozdrobnionej jako środków roz-
cieńczających, wskutek czego zapewnia
się równomierne ogrzewanie masy reak-
cyjnej; z drugiej strony otrzymuje się z mas
stopionych, dających się czasami trudno

mieszać, proszki, które dają się łatwo mieszać. Jako takie substancje o wielkim rozdrobnieniu wchodzi w rachubę: piasek lub krzemionka, które po wykonanej przemianie usuwa się znowu z produktu reakcji, albo sole, np. sól kuchenna, siarczan sodowy i siarczan magnezu.

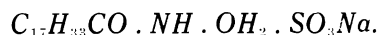
W niektórych przypadkach może być rzeczą korzystną przeprowadzanie sposobu w obecności wyżej wrzącego rozpuszczalnika organicznego, np. ksylenu, dwuchlorobenzenu albo pirydyny. Przez zastosowanie pierwszych dwóch wymienionych rozpuszczalników udaje się bardzo łatwo usunąć tworzącą się wodę reakcyjną z mieszaniny reakcyjnej przez destylację wytworzonego roztworu azeotropowego. Przemiany według sposobu niniejszego można w wielu przypadkach przeprowadzać również i w środowisku wodnym, a to zwłaszcza wtedy, gdy amid kwasu karbonowego, stosowany jako materiał wyjściowy, rozpuszcza się w wodzie albo posiada pewne powinowactwo względem wody.

Przeprowadzając sposób w środowisku bezwodnym w stanie stopionym albo w obecności rozpuszczalnika organicznego, niemieszającego się z wodą, można reakcję przyspieszać przez dodawanie środków działających kondensująco, np. chloru cynku.

Temperatura reakcji waha się w szerokich granicach w zależności od rodzaju zastosowanych materiałów wyjściowych. Przy zastosowaniu jako materiału wyjściowego amidów wyższych kwasów tłuszczowych najkorzystniejsza temperatura reakcji leży między 120°C i 180°C. W ogólności można wymienione przemiany przeprowadzać bez zastosowania ciśnienia. W niektórych tylko przypadkach należy je przeprowadzać pod ciśnieniem w naczyniach zamkniętych. Produkty reakcyjne, otrzymane sposobem według wynalazku niniejszego, mogą znaleźć zastosowanie

jako środki pomocnicze w przemyśle włókienniczym, np. jako środki piorące, zwilżające, zmiękczejące lub emulgujące.

Przykład I. Równe części wagowe amidu kwasu olejowego i produktu reakcji aldehydu mrówkowego z dwusiarczynem sodowym ogrzewa się mieszając w temperaturze 155°C. Po upływie 1½ godziny rozpoczyna się reakcja z nieznacznym podwyższeniem się temperatury. Rzadkoplenna masa, która się wprawdzie pieni słabo, staje się po upływie dalszych 3 godzin ciągliwą, daje się jednak jeszcze mieszać. Próbkę masy tej rozpuszcza się już w wodzie zimnej, przy czym występuje jednak słabe zmętnienie, i wykazuje wysmienitą zdolność pienienia się. Dodając do produktu reakcji tę samą ilość wagową soli kuchennej i mieszając dalsze 9 godzin w temperaturze 155°C, otrzymuje się żółtawo zabarwiony proszek, który rozpuszcza się w wodzie dając roztwór zupełnie przezroczysty i bezbarwny. Analiza produktu przekrystalizowanego z rozcieńczonego metanolu zgadza się ze wzorem

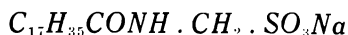


Z tym samym skutkiem można zamiast amidu kwasu olejowego stosować amid kwasu laurynowego.

Przykład II. 28 części wagowych amidu kwasu olejowego rozpuszcza się w 30 częściach wagowych ksylenu, dodaje do otrzymanego roztworu 32 części wagowych produktu reakcji (80%-owego) dwusiarczyny z aldehydem mrówkowym i ogrzewa mieszając mieszaninę reakcyjną z zastosowaniem chłodnicy do temperatury 145°—155°C, przy czym oddestylowywany ksylen zastępuje się tą samą ilością ksylenu świeżego. W celu ułatwienia oddestylowywania ksylenu i wody reakcyjnej można pracować z zastosowaniem słabo zmniejszonego ciśnienia. Po kilkugodzinnym mieszanii usuwa się ksylen za pomocą pary wodnej. Otrzymany produkt reakcji roz-

puszcza się w ciepłej wodzie, dając roztwór przezroczysty i pieniać się mocno. Roztwór zostaje przezroczysty również i po dodaniu rozcieńczonego kwasu solnego.

Przykład III. 30 części wagowe mętyloamidu kwasu stearynowego rozpuszcza się w 150 częściach wagowych pirydyny, a otrzymany roztwór gotuje się z zastosowaniem chłodnicy zwrotnej w ciągu mniej więcej 20 godzin z 11 częściami wagowymi produktu reakcji kwaśnego siarczynu sodowego z aldehydem mrówkowym. Po oddestylowaniu pirydyny i przemyciu pozostałości benzenem otrzymuje się związek o wzorze ogólnym



w stanie czystym po przekrystalizowaniu z metanolu.

Związek ten stanowi biały proszek rozkładający się bez topienia się w temperaturze 275°C.

Przykład IV. 20 części wagowych technicznego amidu kwasu laurynowego ogrzewa się mieszając w ciągu 4 godzin w temperaturze 155°C z 45 częściami wagowymi technicznego produktu reakcji aldehydu octowego z kwaśnym siarczynem sodowym. Po przekrystalizowaniu otrzymuje się proszek, który pieni się bardzo mocno także i w roztworze kwaśnym i rozpuszcza się w wodzie dając roztwór przezroczysty. Do wielu celów technicznych nie potrzebne jednak jest oczyszczanie produktu przez krystalizację, można raczej stosować surowy produkt reakcji.

Przykład V. Z 84 części wagowych technicznego amidu kwasu olejowego i 138 części wagowych technicznego związku acetonu i kwaśnego siarczynu sodowego otrzymuje się przez ogrzewanie w ciągu 3¼ godzin w temperaturze 155°C, a następnie w ciągu 6¼ godzin w temperaturze 180°C, w sposób podany w przykładzie IV, produkt reakcji o tych samych dobrych właściwościach.

Przykład VI. 60 części wagowych technicznego amidu kwasu olejowego ogrzewa się z 94 częściami wagowymi technicznego produktu reakcji aldehydu benzoowego z kwaśnym siarczynem sodowym w ciągu 5 godzin w temperaturze 150°C. Produkt reakcji, wyługowany za pomocą acetonu, stanowi proszek, który łatwo rozpuszcza się w wodzie dając roztwór przezroczysty. Roztwory te wykazują znaczną właściwość aktywności pod względem zjawiska włoskowatości.

Przykład VII. Przy wytwarzaniu kwasów tłuszczowych mydeł z parafiny otrzymuje się również znaczną ilość kwasów karbonowych o 5—11 atomach węgla w cząsteczce, nadających się tak samo jak kwasy tłuszczowe mydeł do przeprowadzania sposobu niniejszego. Kwas karbonowy o 7 atomach węgla w cząsteczce przeprowadza się za pomocą amoniaku w odpowiedni amid kwasu o punkcie topnienia 83°—89°C. 39 części wagowych tego amidu utrzymuje się razem z 84 częściami wagowymi technicznego produktu reakcji aldehydu mrówkowego z kwaśnym siarczynem sodowym w ciągu 3 godzin w temperaturze 155°C. Następnie rozprasza się drobno w produkcie reakcji 100 g soli kuchennej. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się mieszając na kąpieli olejowej w ciągu 2 godzin w temperaturze 230°—240°C. W ten sposób otrzymuje się bez dalszego oczyszczania produkt reakcji, który dobrze pieni się i rozpuszcza w wodzie dając roztwór przezroczysty.

Przykład VIII. 60 części wagowych technicznego amidu kwasu olejowego, 60 części wagowych technicznego produktu reakcji aldehydu mrówkowego z kwaśnym siarczynem sodowym i 600 części wagowych o-dwuchlorobenzenu o punkcie wrzenia 179°C gotuje się, aż do usunięcia odszczipionej wody. Pozostałość, odsączona pod ciśnieniem i przemyta acetonem, rozpuszcza się już w wodzie zimnej nawet

i po dodaniu kwasu dając roztwór przezroczysty. Roztwory te wykazują w obu przypadkach doskonałą zdolność pienienia się.

Przykład IX. 280 części wagowych amidu kwasu, otrzymanego z technicznego kwasu olejowego, dodaje się do 220 części wagowych 90%-owego ciastowatego produktu reakcji aldehydu mrówkowego z kwaśnym siarczynem. W celu usunięcia wody ogrzewa się stopniowo produkt reakcji przy równoczesnym mieszaniu do temperatury powyżej 100°, a następnie po usunięciu wody ogrzewa jeszcze w temperaturze 120°—170°C tak długo, aż produkt reakcji będzie się rozpuszczał w wodzie dając roztwór przezroczysty, co łatwo można stwierdzić za pomocą próbki. Po ostygnięciu rozdrabnia się otrzymany produkt na biały proszek.

Przykład X. Do 510 części wagowych 50%-owego obojętnego roztworu siarczynu sodowego dodaje się 175 części wagowych 35%-owej formaliny, zobojętnia kwasem siarkowym i odparowuje, aż do otrzymania 80%-owego produktu ciastowatego. 200 części wagowych otrzymanego 80%-owego ciastowatego produktu reakcji aldehydu mrówkowego z kwaśnym siarczynem miesza się z 150 częściami wagowymi amidu kwasu z oleju kokosowego.

Po usunięciu wody przy równoczesnym mieszaniu ogrzewa się dalej w temperaturze 160°C, aż do otrzymania produktu reakcji rozpuszczalnego w wodzie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania produktów kondensacji, znamienny tym, że amidy kwasów karbonowych, posiadające co najmniej jeden atom wodoru przy azocie i co najmniej 6 alifatycznie lub cykloalifatycznie związanych atomów węgla w cząsteczce, poddaje się z równoczesnym ogrzewaniem przemianie ze związkami aldehyd- lub ketonodwusiarczynowymi względnie ich składnikami, ewentualnie w obecności rozpuszczalników.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że na związek oksymetylowy, otrzymany z amidu kwasu karbonowego i aldehydu, oddziaływa się dwusiarczynem.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tym, że przemianę przeprowadza się w obecności bardzo rozdrobnionych substancji stałych, zwłaszcza soli nieorganicznych.

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

