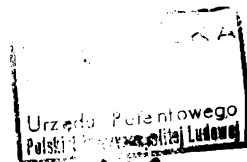


URZĄD PATENTOWY



Cof 9/12

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

№ 816.

Kl. 12 q 14.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron,
Frankfurt n. M. (Niemcy).

Sposób otrzymywania arylowych estrów kwasu fosforowego.

Zgłoszono: 4 lipca 1922 r.

Udzielono: 17 października 1924 r.

Zauważono, że można łatwym i prostym sposobem otrzymać estry aryłowe kwasu fosforowego, traktując aromatyczne związki, izo- lub heterocyklowe zawierające grupę wodorotlenową, (np. 3 cząsteczki fenolu) tlenochlorkiem fosforu (np. 1 cząsteczką) w obecności małych ilości metali ziem alkalicznych, jak magnez, wapń, glin albo ich związków chlorowcowych jak chlorek magnezu, chlorek wapnia, chlorek glinu i t. d. albo też w obecności związków chlorowcowych metali grupy żelaza i chromu, jak chlorek żelaza lub chlorek chromu.

W obecności metali powyższych grup lub ich związków chlorowcowych estryfikacja aromatycznych związków wodorotlenowych przebiega daleko lepiej i przy znacznie niższej temperaturze niż bez nich. Wskutek tego otrzymywanie techniczne tych estrów zostało ułatwione, a ponieważ reakcja prze-

biega ilościowo, można całkowicie otrzymać wydzielający się kwas solny. Wytwory otrzymane są nader czyste. Mają duże techniczne znaczenie jako środki zmiękczające w przemyśle celulozy i t. d.

Aromatyczne związki wodorotlenowe mogą być stosowane pojedynczo i wspólnie. Reakcję można przeprowadzić w obojętnym rozczynniku jak np. benzol, toluol, chlorobenzol.

Przykład 1.

W kotle emaljowanym roztopia się 282 cz. wag. fenolu i dodaje się 1,5 cz. wag. chlorku glinu. Potem dodaje się przy 65—70° stopniowo 153 cz. wag. tlenochlorku fosforu, przyczem następuje żywe wywiązywanie chlorowodoru. Przy końcu podnosi się temperaturę w kotle reakcyjnym do 110°, przyczem podstawianie jest ukończone

w krótkim czasie. Gotowy fosforan trójfenyłowy przemywa się rozcieńczonymi alkalkami. Posiada on własności, podane w literaturze.

Przykład 2.

324 cz. wag. p-krezolu miesza się z 153 cz. wag. tlenochlorku fosforu i do mieszaniny dodaje się 2 cz. wag. opilek magnezowych. Temperaturę mieszaniny podnosi się stopniowo do 80—100°, przy której uchodzi równomierny strumień chlorowodoru. Przy końcu podnosi się temperaturę do 120—130°. Otrzymany produkt reakcji przemywa się alkalkami i suszy. Wykazuje on opisane w literaturze własności fosforanu p-trójkrezyłowego.

Przykład 3.

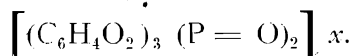
438 cz. wag. β-naftolu miesza się z jednakową ilością chlorobenzolu i dodaje się 1,5 cz. wag. chloru glinu. Potem wlewa się powoli przy temperaturze około 70—80° 153 cz. wag. tlenochlorku fosforu, przyczem uchodzi równomierny strumień chlorowodoru gazowego. Po ukończeniu wywiązywania gazu podnosi się temperaturę stopniowo do 110° i przy niej kończy się reakcję.

Wytwór reakcji wydziela się po ostudzeniu z rozpuszczalnika, odsącza, przemywa alkalkami i suszy. Tak otrzymany ester kwasu fosforowego trój-β-naftyłowy topi się przy 110—111°.

Przykład 4.

100 cz. wag. rezorecyny rozpuszcza się, miesząc, w 750 cz. wag. o-dwuchlorobenzolu. Potem dodaje się przy 20—30° 94 cz. wag. tlenochlorku fosforu i 3 cz. wag. chloru glinu i temperaturę podnosi się powoli do 40—60°. Około 43°, następuje żywe wywiązywanie się chlorowodoru. Po wydzieleniu się pierwszego energicznego prądu chlorowodoru mieszaninę ogrzewa się w stosunkowo krótkim czasie do 120—140°, aż przestanie się wywiązywać chlorowódor. Wypa-

dają zbite w kule kryształy estru rezorecynowego kwasu fosforowego. Po ostygnięciu oddziela się je od o-dwuchlorobenzolu, a ester rezorecynowy kwasu fosforowego oczyszcza się przez przemywanie. Tak otrzymany wytwór jest prawie nierozpuszczalny w zwykłych rozpuszczalnikach organicznych, topi się ponad 300° i posiada prawdopodobnie następujący skład.



Jeżeli się zastąpi rezorecynę równoważną ilością 2,6-dwuoksynaftaliny, to otrzyma się w podobny sposób odpowiedni ester kwasu fosforowego 2,6-dwuoksynaftaliny.

Przykład 5.

100 cz. wag. 8-oksychinolinę rozpuszcza się w 600 cz. wag. o-dwuchlorobenzolu i dodaje się 63 cz. wag. tlenochlorku fosforu i 3 cz. wag. chloru glinu. Przy ogrzewaniu ponad 45° następuje żywe wywiązywanie się chlorowodoru. W miarę tego jak postępuje wywiązywanie chlorowodoru, podnosi się stopniowo temperaturę, aż około 120—140° reakcja jest ukończona.

Dalsza przeróbka odbywa się podobnie, jak wyjaśniono w poprzednim przykładzie. Ester 8-trójdichinolinowy kwasu fosforowego krystalizuje się z alkoholu albo acetonu w słabo zabarwionych ziarnach, które przy 172° miękną, a przy 175—176° topią się.

Przykład 6.

96 cz. wag. fenolu, 292 cz. wag. β-naftolu miesza się z 300 cz. wag. o-dwuchlorobenzolu. Późem dodaje się 153 cz. wag. tlenochlorku fosforu i 3 cz. wag. chloru glinu. Po ukończeniu pierwszego silnego wywiązywania się chlorowodoru przy ogrzaniu do 65° podnosi się temperaturę do 120—140° i tak długo się pozostawia, aż wywiązywanie się chlorowodoru ustaje. Po ochłodzeniu wydziela się ester fenylo-dwu-β-naftyłowy

kwasu fosforowego z początku jako gęsta, lepka masa, przechodząca następnie w postać stałą; masę tę oddziela się i przemywa. Tak otrzymany ester przedstawia lepłą, syropowatą masę, wrzącą ponad 300° przy 9 mm ciśnienia rtęci i zupełnie zastygającą na zimno.

W podobny sposób można przygotować estry innych związków cyklowych lub heterocyklowych, jak chlorofenol, nitrofenol, α -naftol, inne dwuoksynaftaliny, oksychinoliny i t. d., a także mieszane estry rozmaitych wodorotlenowych związków między sobą jak fenoli z naftolami i t.d. Można też zastąpić tlenochlorek fosforu, tlenobromkiem fosforu.

Zależnie od stosowanych związków temperatura reakcji może się wahać w szerokich granicach.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób przygotowywania estrów arylowych kwasu fosforowego, tem znamienny, że wodorotlenowe związki aromatyczne cyklowe albo heterocyklowe, lub ich wytwory sybstituowane, traktuje się tlenochlorowcami związkami fosforu w obecności ziem alkalicznych, metali ziemnych, albo ich związków chlorowcowych, lub też w obecności związków chlorowcowych metali grupy żelaza i chromu.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron.

Zastępca: M. Kryzan,
rzecznik patentowy.