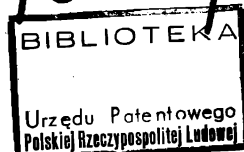




C07c 91/24



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 37450

Kl. 12 o, 7/03

Imperial Chemical Industries Limited

Londyn. (Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania soli dwuanilu aldehydu hydroksyglutakonowego

Udzielono patentu z mocą od dnia 14 grudnia 1951 r.

Pierwszeństwo: 14 grudnia 1950 r. (Wielka Brytania)

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania soli dwuanilu aldehydu hydroksyglutakonowego.

Jest rzeczą znaną, że sole dwuanilu aldehydu hydroksyglutakonowego wytwarza się z frurfuralu, aniliny i soli anilinowych mocnych kwasów, działając ilościami cząsteczkowo równoważnymi w rozcieńczonych roztworach alkoholowych, przy czym w miarę postępowania reakcji wykrystalizowuje produkt w postaci igieł purpurowo-fioletowych. Użycie alkoholu ma na celu umożliwić dokładne zmieszanie się odczynników i utrzymanie produktów pobocznych w roztworze tak, aby uzyskać zasadniczo czysty produkt. Sposób według wynalazku ma na celu uniknięcie stosowania w tej reakcji alkoholu lub innych rozpuszczalników organicznych.

Stwierdzono, że można przeprowadzić reakcję tego rodzaju między równoważnymi ilościami cząsteczkowymi furfuralu, aniliny i wodnego

roztworu chlorowodorku aniliny bez użycia organicznego rozpuszczalnika, otrzymując dużą wydajność dwuanilu, który posiada właściwość nadawania ziemi wodoszczelności. Niezbędnym warunkiem przy przeprowadzaniu tej reakcji jest dokładne zmieszanie ze sobą składników reakcji w obecności małej ilości wody.

Wytwarzanie soli dwuanilu aldehydu hydroksyglutakonowego sposobem według wynalazku polega na dokładnym zmieszaniu furfuralu, mocnego kwasu w obecności pierwszorzędowej aminy aromatycznej szeregu benzenowego i małej ilości wody, bez rozpuszczalnika organicznego.

Jeżeli to jest pożądane, można uprzednio zmieszać anilinę z furfurałem. W tym przypadku zostaje ona częściowo lub całkowicie przemieniona w furfurylidynoanilinę, która otrzymywana w temperaturze pokojowej w sposób zwykły stanowi ciecz. Furfurylidynoanilinę

otrzymaną w ten sposób należy stosować natychmiast, ponieważ przy przechowywaniu, zwłaszcza w obecności atmosferycznego tlenu, szybko ulega polimeryzacji na żywicę. Jeżeli to jest pożądane, można zastąpić chlorowoderek aniliny równoważnymi ilościami cząsteczkowymi aniliny i kwasu solnego i w tym przypadku należy brać 2 mole aniliny do zmieszania lub przed zmieszaniem furfuralu z kwasem solnym. Można też anilinę uprzednio mieszać z chlorowodorkiem aniliny. Kwas solny zawierający 10 — 35% HCl można mieszać z więcej niż dwoma molami aniliny, a mieszanina otrzymana w ten sposób stanowi w temperaturze pokojowej ciecz nadającą się do zastosowania według wynalazku. Część lub całość aniliny zastosowana według wynalazku może być zastąpiona równoważną ilością cząsteczkową toluidyny albo ksylidyny. Podobnie kwas solny może być zastąpiony przez kwasy siarkowy, azotowy lub fosforowy. Ilość wody znajdującej się w mieszaninie reakcyjnej powinna wystarczać tylko do rozpuszczenia w temperaturze pokojowej chlorowodoru aniliny lub mieszaniny aniliny i kwasu chlorowodorowego, gdy ten jest stosowany, a to w celu należytego zmieszania składników. Większa ilość wody jest niepożądana, gdyż reakcja nie przebiega wtedy tak dobrze. Najkorzystniej jest zastosować $\frac{1}{2}$ — 3 części wagowych wody na 1 część soli aniliny, zwłaszcza $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$ części.

Reakcja przebiega między dwoma albo trzema cieczami i z tego względu należy je dokładnie mieszać. Mieszanie prowadzi się najkorzystniej w sposób ciągły aż do uzyskania mokrej pokruszonej substancji. O ile początkowo mieszanie jest dokładne, to reakcja przebiega dalej energicznie przy nieznacznym dalszym mieszanii. Podczas reakcji wydzielą się ciepło, które przyspiesza reakcję, lecz lepiej jest unikać wzrostu temperatury powyżej 90°C, w celu uniknięcia niepożądanych reakcji pobocznych. Wodę zawartą w wilgotnej pokruszonej przez mieszanie substancji stalej usuwa się przez suszenie, najlepiej w temperaturze 100° — 113°C, w celu otrzymania produktu bezwodnego.

Zgodnie z najkorzystniejszą postacią wynalazku sole dwuanilu aldehydu hydroksyglutakowego wytwarza się zasadniczo ze 100 części wagowych furfuralu, 160—250 części wagowych aniliny, 30—50 części wagowych chlorowodoru i 40—400 części wagowych wody przez dokładne zmieszanie w nieobecności rozpuszczalnika organicznego, zmieszanie zaś furfuralu z chlorowodorem przeprowadza się tylko w obecności aniliny.

Zakres wynalazku obejmuje odnośne reakcje, w których anilina jest zastąpiona równoważną ilością cząsteczkową jednego z jej homologów, zwłaszcza toluidyny albo ksylidyny, przy czym jako produkt ostateczny otrzymuje się dwutolyl i dwuksylil.

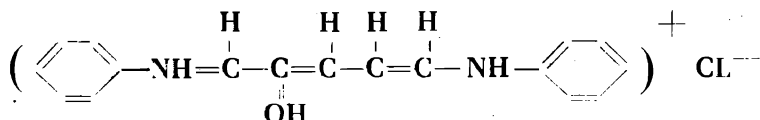
Najprostszy sposób prowadzenia procesu polega na zmieszaniu ze sobą dwóch cieczy, z których jedna zawiera furfural, lecz bez chlorowodoru, a druga stanowi wodny roztwór zawierający całą ilość chlorowodoru, lecz bez furfuralu. Anilina może się znajdować w jednej z dwóch albo w obydwóch tych cieczach, lecz najdogodniej jest umieścić co najmniej połowę lub najkorzystniej całą ilość aniliny w wodnym roztworze chlorowodoru.

W czasie reakcji mieszanina stopniowo zestala się i, jeżeli ją pozostawić w spokoju, staje się twarda. Proces więc przeprowadza się najkorzystniej mieszając ciecze w naczyniu reakcyjnym z mieszadłem, a potem ugniatając mieszaninę. Można również ciecze mieszać w młynku, w którym mieszanina stopniowo tężeje, otrzymując kruszywo i unikając przegrzania. Ugniatanie należy prowadzić w ciągu 3—15 minut. Jest rzeczą pożądaną usuwanie ciepła wydzielającego się podczas mieszania w celu uniknięcia wzrostu temperatury powyżej 60°—90°C. Podczas ugniatania, część zawartej wody wyparowuje, lecz otrzymane kruszywo jest jeszcze wilgotne i częściowo uwodnione. Wobec tego jest rzeczą pożądaną, aby wysuszyć i odwodnić wilgotne kruszywo, ogrzewając je w strumieniu ciepłego powietrza, najkorzystniej w temperaturze 100 — 130°C.

Produkt otrzymywany sposobem według wynalazku posiada postać proszku czerwono-niebieskiego, który zawiera w przybliżeniu 9% azotu i 11% chloru i nie rozpuszcza się we wrzącym benzenie. Nadaje on ziemi właściwości wodoszczelnych utrzymując w glebie najodpowiedniejszą ilość wody, co stanowi najważniejsze zastosowanie tego produktu. Dodawanie do gleby małych ilości naogół od 0,05—1% wagowych nadaje wodoszczelność w tym stopniu, że jeżeli potraktowana gleba jest ubita przy swej optymalnej zawartości wody (która może zmieniać się na przykład od 10% dla piaszczystej gleby gliniastej do 16% dla czarnoziem nadającego się pod uprawę bawełny) i wystawiona na rzęsy deszcz, to nie może ona pochłonąć wody w ilości wystarczającej do przeprowadzenia jej w stan plastyczny. Wobec powyższego wspomniane produkty nadają się do utrwalenia dróg gruntowych i do utrwalania

kostek ziemnych. W niżej przytoczonych przykładach części oznaczają części wagowe.

Przykład I. 10,2 części aniliny i 11,6 części furfuralu miesza się w agatowym moździerzu uruchamianym mechanicznie. Miska moździerza obraca się, podczas gdy duży tłuczek wykonuje ruch wahadłowy. Skoro tylko woda tworząca się jako jeden z produktów reakcji spowoduje zmętnienie mieszaniny, wskutek wytworzenia się furfurylidenoaniliny i wody jako produktu ubocznego, dodaje się do moździerza 13,9 części chlorowodoru aniliny rozpuszczonego w 15 częściach wody. Mieszanina staje się nagle niebieską ciastowatą masą, która stopniowo twardnieje do konsystencji wilgotnego proszku. Mie-



Produkt ten pod względem chemicznym zachowuje się jak i znana substancja, odpowiadający powyższemu wzorowi.

Przykład II. 170 części aniliny i 177 części furfuralu umieszcza się w mieszalniku zaopatrzonym w płaszcz i mieszadło o dwóch łopatkach w kształcie litery Z. Mieszalnik ochładza się wodą. Po zakończeniu początkowej reakcji dodaje się dalsze 170 części aniliny, a ciastowatą masę miesza się stale dopóty, aż rozpuści się całkowicie. Następnie dodaje się roztworu zawierającego 208 części kwasu chlorowodorowego o 32° Twaddell'a i 86 części wody. Masa została się na gęstą pastę, którą miesza się w ciągu 15 minut. Produkt suszy się w temperaturze 60°C pod ciśnieniem 100 mm słupa rtęci w ciągu 16 godzin. Otrzymuje się 570 części substancji stałej czerwono-niebieskiej, zawierającej 8,63% N i 11,24% Cl. Obliczono dla jednowodzianu

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{N} = 8,8\%$, $\text{Cl} = 11,4\%$. Produkt jest prawie nierozpuszczalny w benzynie i nadaje glebie wodoszczelność.

Przykład III. 256 części furfuralu i 1272 części roztworu, zawierającego 358 części chlorowodoru aniliny, 244 części aniliny i 670 części wody umieszcza się razem w ochładzanym mieszalniku o łopatkach w kształcie litery Z i mieszaninę przerabia się w ciągu 18 minut. Kończącą pastę zawierającą 35% wody suszy się do stanu bezwodnego cyrkulującym powietrzem ogrzewanym w piecu elektrycznie do temperatury 115°C. Czas suszenia wynosi 5 godzin.

szanie miesza się w ciągu 10 minut po dodaniu chlorowodoru aniliny. Wilgotny produkt suszy się w temperaturze 60°C przy ciśnieniu 100 mm słupa rtęci. Otrzymuje się 31 części drobnej czerwono-niebieskiej substancji stałej, zawierającej 8,9% azotu i 11,6% chloru z wydajnością 96% wydajności teoretycznej. Teoretyczny skład $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{Cl}$ wynosi 9,3% azotu i 11,8% chloru. Produkt traktowany w ciągu 2 godzin wrzącym benzenem w aparacie ekstrakcyjnym nie traci na wadze. Produkt stanowi skutecznie działający środek nadający glebie wodoszczelność, przy czym na podstawie badań promieniami X, promieniami podczerwonymi i ultrafioletowymi ustalono, że produkt ten posiada budowę następującą

Otrzymuje się 810 części produktu bardzo czynnego nadającego glebie wodoszczelność.

Przykład IV. 100 części czystego furfuralu i 316 części roztworu zawierającego 26,3% wody, 30,7% aniliny i 44% chlorowodoru aniliny pompuje się bez przerwy do dyszu mieszającej, a następnie doprowadza się do glinianego mieszalnika, w którym mieszaninę przetrzymuje się w ciągu 5 minut. Następnie wyładowany wilgotny produkt suszy się w powietrzu w temperaturze 110°C do stanu bezwodnego i otrzymuje się produkt podobny do powyżej opisanych.

Przykład V. Zmieszanymi cieczami opisanymi w przykładzie IV powleka się cienką warstwą ruchomą taśmę.

Po 5 minutach pozostawiania na taśmie zeskrobuje się z niej warstwę substancji stałej i suszy w piecu w temperaturze 130°C. Produkt podobny jest pod względem składu i działania do produktów otrzymywanych według wyżej podanych przykładów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania soli dwuanilu aldehydu hydroksylutakonowego, znamieny tym, że furfural miesza się dokładnie z mocnym kwasem nieorganicznym w obecności pierwszorzędowej aminy aromatycznej szeregu benzenowego i małej ilości wody, lecz bez użycia rozpuszczalnika organicznego, poczym mieszaninę ugniata się w ciągu 3—15 minut, a następnie wytworzony produkt stały suszy się i odwadnia w temperaturze 100° — 130°C.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że miesza się ze sobą 100. części wagowych furfuralu, 160—250 części wagowych aniliny, 30—50 części wagowych chlorowodoru i 40—400 części wagowych wody, przy czym zmieszanie furfuralu i chlorowodoru przeprowadza się tylko w obecności aniliny.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że miesza się ciecz zawierającą furfural, lecz bez chlorowodoru, z wodnym roztworem za-

wierającym chlorowodór, lecz bez furfuralu, przy czym aniliny dodaje się do jednej z tych albo do obu cieczy.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że zamiast aniliny stosuje się jej homologi, toluidynę lub ksylidynę.

Imperial Chemical Industries
Limited

