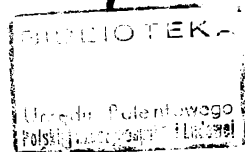


30 maja 1932 r.

CO7f 7/02

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 15914.

Kl. 12 o 26.

Hans P. Kaufmann
(Jena, Niemcy).

Sposób wytwarzania związków krzemooorganicznych.

Zgłoszono 14 listopada 1929 r.

Udzielono 14 marca 1932 r.

Pierwszeństwo: 16 listopada 1928 r. (Niemcy).

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania organicznych związków krzemu, które nadają się dla celów leczniczych i są rozpuszczalne w tłuszczach. Jako materiały wyjściowe przy wytwarzaniu tych związków służą estry oksykwasów, np. estry etylowe kwasu ry-cynowego.

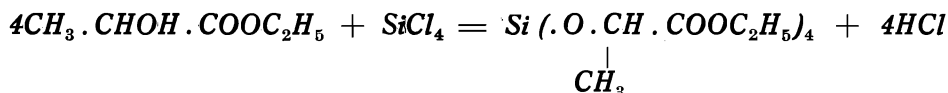
Znanem jest stosowanie związków chlorowcowych krzemu, szczególnie czterochlorku krzemowego, przy wprowadzaniu krzemu do związków organicznych, zawierających grupę wodorotlenową. Związki te jednak, jak np. czterochlorek krzemu, stosowany przy sposobie według patentu nie-

mieckiego Nr 285285, nie dają zadowalniających wyników. Z drugiej strony zdolność reakcji związków zawierających grupy wodorotlenowe i oksykwasów, a względnie ich pochodnych jest mała, wobec czego zdawała się wątpliwą możliwość przeprowadzania wymaganej syntezy za pomocą związków chlorowcowych krzemu. W rzeczywistości jednak synteza ta jest możliwa, czego dowodem jest przemiana estrów jednozasadowych oksykwasów, np. etylowego estru kwasu mlekowego.

Jeżeli ester etylowy kwasu mlekowego zmiesza się z czterochlorkiem krzemu, mieszanina ogrzewa się, a pary chlorowo-

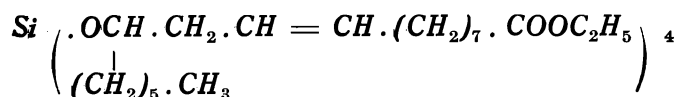
doru ulatniają się. Produktem frakcjonowanej destylacji w próżni jest ortokrzmian estru etylowego kwasu mlekowego, który nie rozkłada się przy ciśnieniu 17

mm i temperaturze 225° i wytwarza się jako jasna i gęsta ciecz. Analiza wykazuje, iż reakcja odbywa się według równania

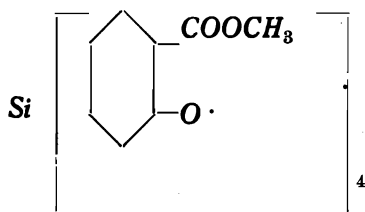


Sposób ten zastosowano również do oksykwasów wysokocząsteczkowych. Z estru etylowego kwasu rycynowego otrzymuje się jasny, oleisty ortokrzmian estru

etylowego kwasu rycynowego. Ester ten nie nadaje się do destylacji, na skład związku wskazuje jednak formułka



Otrzymywanie ortokrzmianu metylowego estru kwasu salicylowego wskazuje, iż również estry oksykwasów aromatycznych reagują z czterochlorkiem krzemu. Produkt ten jest krystaliczny, nie posiada ściśle określonego punktu topnienia, budowa jego odpowiada wzorowi.



Przeprowadzanie opisanych reakcji jest łatwiejsze, jeżeli dodaje się równocześnie środki wiążące kwasy, np. pirydynę. Usunięcie powstającego chlorowodoru zapobiega zabarwianiu produktów reakcji.

Związki krzemowe, otrzymane w sposób opisany, są rozpuszczalne w chloroformie, benzolu, tłuszczach i olejach. Pochodne krzemowe wielozasadowych oksykwasów reagują podobnie jak tłuszcze. Tak np. przy wstrzykiwaniu oleistego ortokrzmianu etylowego estru kwasu rycynowego lub ortokrzmianu etylowego estru kwasu

12-oksystearynowego nie powstają żadne zewnętrzne zjawiska. Ortokrzmian estru etylowego kwasu rycynowego może być podawany w dawkach po 10 g, nadaje się więc np. w dermatologii.

Przykład I. 23 części etylowego estru kwasu mlekowego miesza się powoli z 8 częściami czterochlorku krzemu. Mieszanina ogrzewa się, przyczem wytwarza się chlorowodór; w celu ukończenia reakcji stosuje się ogrzewanie w wodzie, przyczem równocześnie pary chlorowodoru odprowadza się zapomocą pompy. Jeżeli otrzymany produkt podda się frakcjonowanej destylacji przy ciśnieniu 17 mm, zostaje destylowany nadmiar etylowego estru kwasu mlekowego, a przy temperaturze 225° otrzymuje się ortokrzmian etylowego estru kwasu mlekowego w ilości 75% ilości teoretycznej. Według obliczenia produkt powinien zawierać 5.62% Si, podczas gdy w rzeczywistości zawierał on 5.8% Si.

Przykład II. Mieszaninę 10 części etylowego estru kwasu rycynowego, 12.5 części eteru i 4 części pirydyny doprowadza się kroplami, ochładzając ją równocześnie, do roztworu 1.5 części czterochlorku krzemu w równej ilości eteru. Mieszaninę tę

pozostawia się pewien czas w temperaturze pokojowej, mieszając ją od czasu do czasu, poczem zakwasza się ją rozcieńczonym kwasem solnym, pozostawia przez jedną godzinę w spokoju i myje następnie wodą aż do otrzymania reakcji obojętnej. Po osuszeniu świeżo żarzonym siarczanem sodowym i wydzieleniu rozpuszczalnika otrzymuje się ortokrzemian etylowego estru kwasu rycynowego w postaci jasnego oleju w ilości 95% ilości teoretycznej. Według obliczenia produkt powinien zawierać 2.13% Si, podczas gdy w rzeczywistości otrzymano 2.0% Si.

Przykład III. Do 25 części etylowego estru 12-oksokwasu stearynowego, rozpuszczonego w 25 częściach eteru i 7 częściach pirydyny, doprowadza się kroplami przy równoczesnem ochładzaniu roztwór 3.5 części czterochlorku krzemu w 10 częściach eteru. Produkt reakcji pozostawia się pewien czas w spokoju przy temperaturze pokojowej, poczem myje się wodą aż do usunięcia reakcji kwaśnej. Po osuszeniu roztworu i wydzieleniu eteru w próżni, pozostaje ortokrzemian etylowego estru 12-oksokwasu stearynowego jako biała pasta. Według obliczenia produkt powinien zawierać 2.1% Si, w rzeczywistości otrzymano 1.9% Si.

Przykład IV. Mieszaninę 12 części metylowego estru kwasu salicylowego i 3 części czterochlorku krzemu ogrzewa się zapomocą wody aż do zupełnego wydzielenia chlorowodoru, poczem rozpuszcza się produkt reakcji w małej ilości chloroformu i wytrąca eterem naftowym. Pozostały metylowy ester salicylowy przechodzi do lu-

gu macierzystego, a otrzymany produkt wydziela się po rozpuszczeniu go na gorąco w chloroformie zapomocą ochładzania. Otrzymuje się ortokrzemian metylowego estru kwasu salicylowego w postaci masy krystalicznej, nie posiadającej ściśle określonego punktu topnienia i w ilości, odpowiadającej w przybliżeniu ilości teoretycznej. Masa ta jest rozpuszczalna w chloroformie, alkoholu i acetonie, rozpuszcza się jednak trudno w eterze naftowym. Według obliczenia produkt powinien zawierać 4.5% Si, w rzeczywistości zaś zawiera 4.6% Si.

Przykład V. Produkt reakcji 8 części amyłowego estru salicylowego i 2 części czterochlorku krzemowego przerabia się w sposób, opisany w przykładzie IV. Otrzymuje się ortokrzemian amyłowego estru kwasu salicylowego w postaci masy krystalicznej, nie posiadającej ściśle określonego punktu topnienia i w ilości, odpowiadającej w przybliżeniu ilości teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania związków krzemorganicznych zapomocą reakcji ciał organicznych, zawierających grupę wodorotlenową, i czterochlorku krzemowego, znamienny tem, że jako organiczne związki wodorotlenowe stosuje się estry oksokwasów, ewentualnie w obecności środków wiążących kwasy, np. pirydyny.

Hans P. Kaufmann.
Zastępca: Inż. H. Sokal,
rzecznik patentowy.