

REAKCJE NITROZWIĄZKÓW. XIX. OTRZYMYWANIE ŻYWIC GLIPTALOWYCH Z KWASÓW NITROFTALOWYCH i ETYLENOGLIKOLU

Tadeusz URBAŃSKI i Marceli FICENES

Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa

Zbadano szybkość estryfikacji kwasów 3- i 4-nitroftalowych glikolem etylenowym i tworzenia żywicy estrowej i stwierdzono, że szybkość estryfikacji kwasu 3-nitroftalowego jest wyraźnie mniejsza niż izomeru 4-. Na tej podstawie wypowiedziano pogląd, że w kwasie 3-nitroftalowym grupa karboksylowa jest połączona wiązaniem wodorowym z grupą nitrową tworząc siedmioczłonowy pierścień chelatowy.

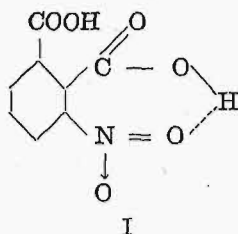
Исследовано скорость этерификации 3- и 4-нитрофталевых кислот этиленгликолем и образования смол и найдено, что скорость этерификации 3-нитрофталевой кислоты значительно меньше, чем изомера 4-. На этом основании высказано мнение, что в 3-нитрофталевой кислоте карбоксильная группа соединена с нитрогруппой водородной связью, с образованием семичленного кольца.

The rate of esterification of 3- and 4-nitrophthalic acids with ethyleneglycol and formation of alkyd resins has been examined. It has been found, that the rate of the esterification of 3-nitrophthalic acid is much smaller than that of the isomer 4-. On this basis a suggestion is brought forward, that the carboxyl group in 3-nitro-phthalic acid is bound with the nitro group by means of a hydrogen bond and thus a seven-member ring is formed.

Jeden z autorów pracy niniejszej ¹⁾ badając estryfikację izomerycznych kwasów nitroftalowych 2-nitro-2-metylopropano-1,3-diolem w celu utworzenia żywicy estrowych, znalazł, że kwas 4-nitroftalowy tworzy z tym diolem prawie natychmiast żywicę estrową po ogrzaniu całości do 150°, natomiast kwas 3-nitroftalowy tworzy natychmiast żywicę dopiero po ogrzaniu do 180°.

Zgadza się to z dawniej już dokonanym spostrzeżeniem Bogerta i Boroscheka ²⁾, że kwas 4-nitroftalowy łatwiej estryfikuje się alkoholem etylowym niż kwas 3-nitroftalowy.

Trudniejszą estryfikację kwasu 3-nitroftalowego autor tłumaczy istnieniem w tym kwasie pierścienia chelatowego siedmioczłonowego w myśl wzoru (I). Takie samo wiązanie może istnieć oczywiście i w przypadku innych kwasów karboksylowych z grupą nitrową w pozycji *orto*.



W pracy niniejszej autorzy opisują doświadczenia nad estryfikacją kwasu 4-nitro- i 3-nitroftalowego glikolem etylenowym. Doświadczenia potwierdzają koncepcję wysuniętą poprzednio. Istotnie wyjaśniło się, że kwas 4-nitroftalowy reaguje znacznie prędzej niż kwas 3-nitroftalowy.

Estryfikację prowadzono w sposób przyjęty w produkcji żywic gliptalowych (alkidowych), tj. przez ogrzewanie w temperaturze powyżej 150° równoważnych ilości kwasu nitroftalowego i glikolu. Pobierane co pewien czas próbki mieszaniny reagującej miareczkowano ługiem, określając ilość kwasu, która jeszcze nie przereagowała. Wykres (rys. 1) podaje krzywe (I—156° i II—156°) wyrażające ilość kwasu 3- wzgl. 4-nitroftalowego nieprzereagowanego (w cm³ 1/10 n roztworu NaOH na 0,1 g mieszaniny reagującej) w funkcji czasu, w temperaturze 156—158°.

Na wykresie wyraźnie zaznacza się większa szybkość reakcji kwasu 4-nitroftalowego (krzywa II—156°).

W innej serii doświadczeń autorzy ustalili, że szybkość reagowania kwasu 3-nitroftalowego w temperaturze 185—187° jest nieco tylko większa niż kwasu 4-nitroftalowego w temperaturze 156—158°. Na wykresie (rys. 1) podana jest również krzywa estryfikacji kwasu 3-nitroftalowego w temperaturze 185—187° (krzywa I — 185°). Na wykresie (rys. 2) podane są krzywe szybkości estryfikacji, wyrażonej w procentach przereagowanego kwasu nitroftalowego: krzywa I dla kwasu 3-nitroftalowego w 185 — 187° a krzywa II — dla kwasu 4-nitroftalowego w 156—158°.

Trudniejsza estryfikacja kwasu 3-nitroftalowego zdaje się potwierdzać budowę (I), w której grupa nitrowa jest związana z grupą karboksylową wiązaniem wodorowym.

Zarówno kwas 3-nitro- jak i 4-nitroftalowy tworzy z glikolem etylenowym żywice przezroczyste, ciemno zabarwione, rozpuszczalne w alkoholu i acetonie. Zakładając, że są to estry o budowie łańcuchowej, obli-

czono ciężar cząsteczkowy substancji z określenia miareczkowego (wodorotlenkiem sodowym) końcowych grup karboksylowych. Ciężar cząsteczkowy wynosił ok. 890 dla żywicy otrzymanej przez 3-godzinne ogrzewanie kwasu 4-nitroftalowego z glikolem w $156\text{--}158^\circ$, a ok. 1100 dla żywicy otrzymanej w tych samych warunkach z kwasu 3-nitroftalowego w $185\text{--}187^\circ$. Dla całokształtu próbowano przyrządzić niespolimeryzowane estry obu kwasów i glikolu etylenowego. Ester próbowano otrzymać przez krótkotrwałe ogrzewanie równoważnych ilości kwasu i glikolu. Ponieważ nie udało się otrzymać substancji zdefiniowanych nieżywicowatych, próbowano estryfikować kwas tlenkiem etylenu, chlorohydryną etylenową, jednak również z wynikiem negatywnym, gdyż wytwarzały się produkty żywicowate.

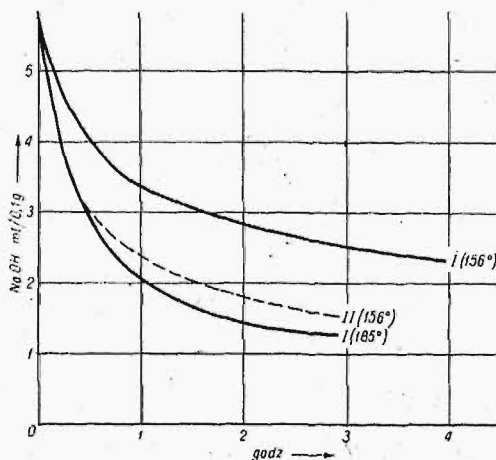
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Kwasy 3- i 4-nitroftalowe

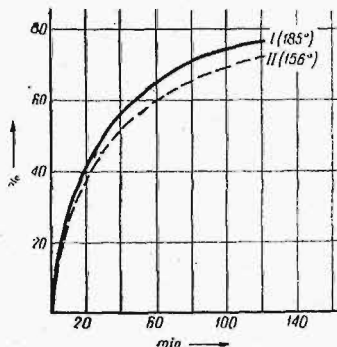
Kwasy te otrzymano metodą Edingera³⁾. Rozdzielenia izomerów dokonano na podstawie większej rozpuszczalności kwasu 4-nitroftalowego w kwasie odpadkowym i w wodzie. Uzyskano kwas 3-nitroftalowy z wydajnością 32%, a kwas 4-nitroftalowy z wydajnością 37%.

Estryfikacja glikolem etylenowym

W kolbie z trzema szyjami, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną umieszczono równomolowe ilości kwasu nitroftalowego i glikolu etylenowego. Kolbę ogrzewano łaźnią olejową do temp. $156\text{--}158^\circ$, a w przypadku kwasu 3-nitroftalowego również do $185\text{--}187^\circ$. W określonych odstępach czasu pobierano



Rys. 1



Rys. 2

próbki mieszaniny reagującej. Próbkę rozpuszczano w acetonie i miareczkowano 0,1 n NaOH wobec fenoloftaleiny.

Wyniki pomiarów podają wykresy na rys. 1 i 2.

Uzyskano po 4 godz. ogrzewaniu żywice, które mają ciemnobrunatną barwę i konsystencję ciekłą w temperaturze reakcji, natomiast w temperaturze pokojowej żywica jest twarda, nie lepiąca się i krucha. Przedłużenie ogrzewania powoduje zwiększenie wytrzymałości mechanicznej, żywica staje się mniej krucha.

Temperatura mięknięcia określona metodą Krämera-Sarnowa⁴⁾ wynosi:

dla żywicy z kwasu 4-nitroftalowego, wytworzonej w 156° (krzywa II):

po 3 godz.	67,6°
po 4 godz.	76,3°;

dla żywicy z kwasu 3-nitroftalowego, wytworzonej w 185° (krzywa I):

po 3 godz.	87,2°
po 4 godz.	89,7°.

Otrzymano 11.VI.1954.

LITERATURA CYTOWANA

1. Urbański T., *Roczniki Chem.*, 25, 257 (1951).
2. Bogert M. T., Boroschek L., *J. Am. Chem. Soc.*, 23, 744 (1901).
3. Edinger, *J. prakt. Chem.*, 53, 382 (1896).
4. Lunge-Berl, *Chemisch. techn. Untersuchungsmeth.*, IV, Berlin 1933, 369.

REACTIONS OF NITROCOMPOUNDS. XIX. ON PREPARATION OF ALKYD RESINS FROM NITROPHthalic ACIDS AND ETHYLENEGLYCOL

by T. URBAŃSKI and M. FICENES

Institute of Organic Synthesis, Polish Academy of Sciences, Warszawa

Department of Organic Technology, Institute of Technology, Warszawa

It has been previously observed by one of the authors¹⁾, that 4-nitrophthalic acid, when warmed with 2-nitro-2-methyl-propane-1,3-diol to 150°, produced an alkyd resin almost instantaneously. On the contrary 3-nitrophthalic acid forms the resin, at a similar rate, only when the temperature is elevated to 180°. It is in agreement with a fact known from literature²⁾ that 4-nitrophthalic acid yields more readily than 3-nitrophthalic acid a neutral ester with ethyl alcohol.

It has now been found, that 4-nitrophthalic acid (II) reacts more readily than 3-nitrophthalic (I) with ethylene glycol, forming an alkyd resin. The rate of esterification at 156—158° is shown on the diagram — fig. 1. It has been found in another series of experiments, that 3-nitrophthalic acid

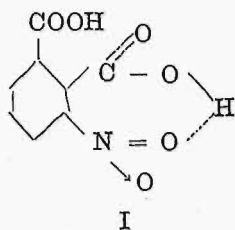
reacts with ethylene glycol at 185—187° at a rate, which is only slightly higher than that of 4-nitrophthalic acid at 156—158° (fig. 2).

Molecular weight of the resins thus obtained calculated from the carboxyl end-groups was found to be:

ca 890 for the resin obtained after 3 hours of reaction of 4-nitrophthalic acid at 156—158°,

ca 1100 for the resin obtained after 3 hours of reaction of 3-nitrophthalic acid at 185—187°.

To explain the more difficult esterification of 3-nitrophthalic acid, one of the authors ¹⁾ suggests, that the carboxyl group of 3-nitrophthalic acid



is bound with the nitrogroup by means of a hydrogen bond and thus a seven member ring is formed (I).

The same structure would be applicable to other *o*-nitro carboxylic acids.

