

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

97 663

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.06.75 (P. 180889)

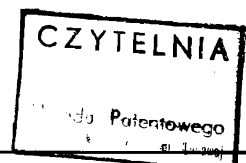
Pierwszeństwo: 05.06.74 dla zastrz. 1 i 8
Francja

Zgłoszenie ogłoszono: 11.09.76

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1978

MKP C07d 27/56

Int. Cl.²
C07D 209/34



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Labaz, Paryż (Francja)

Sposób wytwarzania nowych stabilizatorów polimerów i kopolimerów chlorku winylu

1

Niniejszy wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych stabilizatorów polimerów i kopolimerów chlorku winylu o ogólnym pojęciu, a zwłaszcza pochodnych fenylo-2-indolu jako nowych stabilizatorów polimerów i kopolimerów chlorku winylu.

Związki wytwarzane sposobem według wynalazku są pochodnymi dwu lub trójpodstawionego fenylo-2 indolu przedstawionego wzorem 1, w którym R_1 i R_2 są identyczne lub różne, a każdy z nich oznacza rodnik alkilowy o budowie liniowej lub rozgałęzionej, zawierający 1—12 atomów węgla, rodnik cykloheksylowy, rodnik alkoksylowy o budowie liniowej lub rozgałęzionej, zawierający 1—12 atomów węgla, rodnik benzyloksowy, rodnik hydroksylowy lub też R_1 i R_2 oznaczają razem rodnik alkilenodwuoksylowy zawierający 1—3 atomów węgla, a R_3 oznacza wodór, rodnik metylowy lub metoksylowy, przy czym przynajmniej jeden z podstawników R_1 i R_2 oznacza rodnik inny niż alkilowy.

Sposób według wynalazku prowadzony metodą Fischera polega na reakcji podstawionej pochodnej acetofenonu o wzorze ogólnym 2, w którym R_1 , R_2 , R_3 są takie same jak we wzorze ogólnym 1, z fenylohydrazyną, przy czym otrzymuje się pochodną acetofenonu podstawioną fenylohydrazonem, o wzorze ogólnym 3, w którym R_1 , R_2 i R_3 mają wyżej podane znaczenie. Związek o wzorze 3 ulega cyklizacji bądź przy pomocy czynnika od-

2

wadniającego, takiego jak na przykład kwas siarkowy, polifosforowy lub chlorek cynku, bądź też przy pomocy termolizy prowadzonej do otrzymania pochodnej podstawionej fenylo-2 indolu, odpowiadającej wzorowi 1.

Sposób według wynalazku można też prowadzić metodą Bischlera przez przereagowanie podstawionej pochodnej acetofenonu o wzorze 4, w którym R_1 , R_2 i R_3 są takie same lub różne jak w ogólnym wzorze 1, a X oznacza chlorowec, korzystnie brom lub chlor, z aniliną, w celu otrzymania podstawionej pochodnej fenylo-2 indolu o wzorze ogólnym 1.

Związki o wzorze ogólnym 1, w których co najmniej jeden z podstawników R_1 , R_2 i R_3 oznacza rodnik alkoksylowy o budowie liniowej lub rozgałęzionej, zawierający 1—12 atomów węgla, można utrzymywać przez reakcję pochodnej hydroksylowej o wzorze 1, otrzymanej jednym z ogólnych opisanych wyżej sposobów, z halogenkiem alkilowym o budowie liniowej lub rozgałęzionej, zawierającym 1—12 atomów węgla, w obecności metylenu sodowego 1, ewentualnie, N,N-dwumetyloamidu kwasu mrówkowego.

Związki o wzorze ogólnym 1, w których co najmniej jeden z podstawników R_1 i R_2 oznacza rodnik hydroksylowy, można otrzymywać przez demetylację pochodnych metoksylowych o wzorze 1, otrzymanych jednym z opisanych wyżej sposobów, przez działanie chlorku glinu lub chlorowodoru pirydyny, ewentualnie w obecności benzenu.

Związki o wzorze ogólnym 2 są znane lub można je otrzymać znanymi powszechnie sposobami.

Związki o wzorze ogólnym 4 są bądź związkami znanymi, bądź też można je otrzymać przez przereagowanie odpowiedniego związku o wzorze 2 z chlorowcem, korzystnie z bromem lub chlorkiem.

Związki otrzymane sposobem według wynalazku okazały się dobrymi stabilizatorami polimerów i kopolimerów chlorku winylu, takich jak na przykład: polichlorek winylu, kopolimer chlorku winylu i octanu winylu, kopolimer chlorku winylu i chlorku winylidenu. Są one szczególnie interesujące jako stabilizatory polimerów i kopolimerów przeznaczonych do przeróbki metodą wytłaczania, wytłaczania połączonego z rozdmuchiwaniami oraz kalandrowania, a szczególnie choć nie wyłącznie, przeznaczonych do produkcji opakowań żywności, takich jak butelki do przechowywania wina, oleju, octu i wód mineralnych.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się zestawione poniżej nowe związki, które stanowią jednocześnie nowe środki o zastosowaniu przemysłowym:

- Dwuhydroksy-2',4'-fenylo-2 indol (związek 1)
 Metoksy-3'hydroksy-4'-fenylo-2 indol (związek 2)
 Dwumetoksy-3',5'-fenylo-2 indol (związek 3)
 Hydroksy-2'metoksy-4'fenylo-2 indol (związek 4)
 Hydroksy-2'metylo-4'fenylo-2 indol (związek 5)
 Metylo-2'hydroksy-4'fenylo-2 indol (związek 6)
 Metoksy-2'metylo-4'fenylo-2 indol (związek 7)
 Metylo-3'metoksy-4'fenylo-2 indol (związek 8)
 Dwumetoksy-2',4'fenylo-2-indol (związek 9)
 Metylo-2'metoksy-4'fenylo-2 indol (związek 10)
 Metoksy-2'metylo-5'fenylo-2 indol (związek 11)
 Metylo-3'hydroksy-4'fenylo-2 indol (związek 12)
 Hydroksy-3'metoksy-4'fenylo-2 indol (związek 13)
 Dodecylo-3'metoksy-4'fenylo-2 indol (związek 14)
 Izopropyl-3'metoksy-4'fenylo-2 indol (związek 15)
 Cykloheksylo-3'metoksy-4'fenylo-2 indol (związek 16)
 Dwumetylo-3',5'metoksy-4'fenylo-2 indol (związek 17)
 Dwumetylo-3',5'etoksy-4'fenylo-2 indol (związek 18)
 Dodecylo-3'hydroksy-4'fenylo-2 indol (związek 19)
 Izopropyl-3'hydroksy-4'fenylo-2 indol (związek 20)
 Cykloheksylo-3'hydroksy-4'fenylo-2 indol (związek 21)
 Dwumetylo-3',5'hydroksy-4'fenylo-2 indol (związek 22)
 Metoksy-3'etoksy-4'fenylo-2 indol (związek 23)
 Metoksy-3'dodecyloksy-4'fenylo-2 indol (związek 24)
 Metoksy-3'butyloksy-4'fenylo-2 indol (związek 25)
 Metoksy-3'propyloksy-4'fenylo-2 indol (związek 26)
 Metoksy-3'izopropyloksy-4'fenylo-2 indol (związek 27)
 Dwuetoksy-3',4'fenylo-2 indol (związek 28)
 Benzyloksy-3'metoksy-4'fenylo-2 indol (związek 29)
 Metylo-3'dodecyloksy-4'fenylo-2 indol (związek 30)
 Metoksy-3'benzyloksy-4'fenylo-2 indol (związek 31)
 Metylo-3'benzyloksy-4'fenylo-2 indol (związek 32)
 Metylenodwuoksy-3',4'fenylo-2 indol (związek 33)
 Etylenodwuoksy-3',4'fenylo-2 indol (związek 34)
 Metylo-3'etoksy-4'fenylo-2 indol (związek 35)

Zestawione poniżej związki o wzorze 1 są znane, ale stanowią nowe stabilizatory polimerów i kopolimerów chlorku winylu.

- Dwumetoksy-3',4'fenylo-2 indol (związek 36)
 5 Trójmetoksy-3',4',5'fenylo-2 indol (związek 37)
 Hydroksy-2'metylo-5'fenylo-2 indol (związek 38)
 Dwuhydroksy-3',4'fenylo-2 indol (związek 39).

Wiadomo, że żywice winylowe mają tendencję do rozkładania się pod wpływem ciepła, co stwarza konieczność wprowadzania czynników stabilizujących do masy tych tworzyw syntetycznych, w celu opóźnienia degradacji termicznej i powstawania zabarwienia.

5 Spośród stosowanych do tego celu stabilizatorów organicznych, szczególnie interesującym okazał się fenylo-2 indol, ze względu na skuteczność działania i słabą toksyczność. Jest on zresztą szeroko stosowany na skalę przemysłową do stabilizacji polimerów i kopolimerów winylowych, a szczególnie 20 polimerów stanowiących części opakowań żywności.

Jednak skuteczność działania nie jest cechą wymaganą od substancji stosowanej do stabilizowania polimerów. Duże znaczenie mają również następujące właściwości:

- 25 — wytrzymałość cieplna materiału stabilizowanego,
 — podatność do klejenia się materiału stabilizowanego,
 30 — podatność do wytłaczania materiału stabilizowanego,
 — podatność do rozdmuchiwania materiału stabilizowanego,
 — sublimowanie substancji stabilizującej,
 35 — wytrzymałość cieplna stabilizatora.

Na koniec, w szczególnym przypadku jakim są opakowania żywności, stabilizator powinien odznaczać się nie tylko słabą toksycznością, ale powinien on również spełniać następujące wymagania: 40 — nie wykazywać migracji do zawartości opakowania.

Będące przedmiotem wynalazku związki wykazują jedną lub więcej spośród podanych powyżej własności lepszą niż fenylo-2 indol.

45 W szczególności, korzystnym związkiem jest metoksy-3' hydroksy-4' fenylo-2 indol (związek 2), który pod każdym względem przewyższa fenylo-2 indol.

W pierwszej kolejności oznaczono toksyczność 50 będących przedmiotem wynalazku związków, a uzyskanie zadowalających rezultatów umożliwiło przeprowadzenie dalszych badań.

Związek	DL ₅₀ (mg/kg)	Oznaki i zatrucia
2	> 2000	brak
3	> 2000	brak
14	> 3000	brak
15	> 3000	brak
60 fenylo-2 indol	> 3000	brak

A) Ostre badanie toksyczności

Wymienione w poniższej tabeli związki podda- 65 no ostremu badaniu toksyczności, oznaczając daw-

kę produktu powodującą 50% zgonów u badanych zwierząt (DL₅₀).

Oznaczanie polegało na poddawaniu doustnym gęstej zawiesiny związków grupom zwierząt składającym się z co najmniej 10 myszy. Uzyskano następujące wyniki:

Tą samą metodą oznaczono również wielkość maksymalnej dawki nie powodującej śmierci żadnego ze zwierząt (DL₀).

Uzyskano następujące wyniki:

Związek	DL ₀ (mg/kg)	Oznaki i zatrucia brak
17	> 3000	brak
23	> 500	brak
25	> 3000	brak
27	> 3000	brak
29	> 500	brak
31	> 500	brak
33	> 3000	brak
34	> 3000	brak
39	> 500	brak

B) Badanie wytrzymałości cieplnej materiału stabilizowanego

Skuteczność działania stabilizującego będących przedmiotem wynalazku, badano w dwojaki sposób:

- przez zbadanie wytrzymałości cieplnej statycznej,
- przez zbadanie wytrzymałości cieplnej dynamicznej.

Do badań tych użyto 5 następujących składów polimerów winylowych (mieszanek):

Skład 1

Składniki	Części wagowe
Polichlorek winylu	100
Żywica przeciwudarowa	9
Olej sojowy epoksydowany	2
12-hydroksy stearynian wapnia	0,2
SL 2016	0,1
Stabilizator	0,3

Skład 2

Składniki	Części wagowe
Polichlorek winylu	100
Żywica przeciwudarowa	9
Olej sojowy epoksydowany	2
Chelatant 1832	0,25
10% roztwór potasu w etylo- -2-heksanianie potasowym	0,025
Alkohol stearynowy czysty	0,5
Trój-/12-hydroksy/- -stearynian gliceryny	0,5
Trójmontanian gliceryny	0,2
Montanian wapniowy	0,1
SL 2016	0,1
Stabilizator	0,3

Skład 3

Składniki	Części wagowe
Polichlorek winylu	100
Żywica przeciwudarowa	12
Olej sojowy epoksydowany	3
Chelatant 1832	0,25
10% roztwór potasu w etylo- -2-heksanianie potasowym	0,025
Stearynian wapniowo- -cynkowy	0,2
Stearynian wapnia	0,2
Trój-/12-hydroksy/- -stearynian gliceryny	1
Trójmontanian gliceryny	0,3
Żywica akrylowa	0,5
Stabilizator	0,3

Skład 4

Składniki	Części wagowe
Polichlorek winylu	90
Kopolimer chlorku winylu i chlorku winylidenu	10
Żywica przeciwudarowa	7
Żywica akrylowa	2
Olej sojowy epoksydowany	0,5
Fenylo-2' fenylo-3 epoksy-1, 2-propan	0,6
Stabilizator cynoorganiczny	0,5
Stearynian wapnia	0,2
Olej rzepakowy uwodorniony	0,5
Dwuhydroksystearynian metylowy	0,2
Krzemionka drobnoziarnista	0,2
Antyutleniacz	0,1
Stabilizator	0,3

Skład 5

Składniki	Części wagowe
Polichlorek winylu	100
Żywica przeciwudarowa	12
Olej sojowy epoksydowany	3
Trój-/12-hydroksy/- -stearynian gliceryny	1
Trójmontanian gliceryny	0,3
Żywica akrylowa	0,5
Stabilizator	1

W podanych powyżej składach następujące symbole oznaczają:

SL 2016: roztwór etylo-2 heksanianu cynku w mieszaninie węglowodorów aromatycznych wrzących od 158°C do 184°C.

Chelatant 1832: fosforyn dwufenylodecylowy — 67 części wagowych, oktanian cynku 10% we ftalanie dwuizobutyliowym — 33 części wagowych.

a) Badanie wytrzymałości cieplnej statycznej

Różne materiały przeznaczone do badań zmieszano i przepuszczono przez kalander z walcami ogrzanymi do temperatury 160°C.

Otrzymane w ten sposób sztywne arkusze poddano następnie starzeniu w suszarce w temperaturach od 180°C do 215°C aż do zaobserwowania

początku zwęglania. Do tego celu stosowano suszarkę z bębniem obrotowym, zaopatrzoną w wentylator i termostat.

W podanych poniżej przykładach porównano zmiany zachodzące w próbce zawierającej badany stabilizator z degradacją materiału otrzymanego w takich samych warunkach, lecz zawierającego jako stabilizator fenylo-2-indol.

Porównania tego można dokonywać dwoma sposobami:

1) przez porównanie zmiany zabarwienia badanych próbek wyjmowanych z suszarki w regularnych odstępach czasu ze znormalizowaną skalą barw, tzn. skalą barwną GARDNERA, a wynik wyraża się jako funkcję liczbową w skali GARDNERA.

Stabilizatory	Czas w minutach							
	0	3	6	9	12	15	18	21
Fenylo-2 indol	1	1	2	3	4	7	9	>18
Związek 2	1	1	2	3	4	6	9	11

Związek 2 ma działanie stabilizujące znaczenie większe niż fenylo-2-indol, ponieważ próbka porównawcza uległa wypaleniu po 21 minutach, podczas gdy próbka badana miała po tym samym czasie zabarwienie równe 11° w skali GARDNERA.

Stabilizatory	Czas w minutach							
	0	3	6	9	12	15	18	21
Fenylo-2 indol	1	2	3	4	9	12	13	
Związek 2	1	1	1,5	2	5	9	11	

W mieszance nr 1, związek 2 wykazuje również lepsze własności niż fenylo-2 indol.

Metoksy-3'benzyloksy-4-fenylo-2 indol:

Stosowano mieszankę o składzie 1.

Stabilizatory	Czas w minutach											
	0	6	12	18	24	30	36	42	48	54	60	
Fenylo-2 indol	1	2	4	9	11	15	15	16	16	18	spalona	
Związek 31	1	1	2	6	9	10	11	11	15	15	spalona	

2) Posługiwano się także metodą uproszczoną, szybszą od poprzedniej, a prowadzącą również do otrzymania prawidłowych wyników.

Skalę porównawczą utworzono z próbek polichloroku winylu poddanego obróbce cieplnej, których zabarwienie zostało uprzednio dobrane do wszystkich jednostek skali GARDNERA, według wcześniej opisaney metody. Otrzymuje się w ten

Stabilizatory	Czas w minutach								
	0	10	20	30	40	50	55	60	
Fenylo-2 indol	1	1,5	2	< 3	3	> 3	3,5	< 4	
Związek 2	< 1	1	1,5	2	2,5	< 3	3	> 4	

Stabilizatory	Czas w minutach			
	0	10	20	30
Fenylo-2 indol	1	1	< 2	2
Związek 2	<< 1	< 1	1	<< 2

Pomiary przeprowadza się na komparatorze skali GARDNERA, zawierającym 18 litrów z zabarwionego szkła i umożliwiającym obserwację w świetle przechodzącym i w ograniczonym polu widzenia — jednocześnie próbki badanego produktu i odpowiedniego filtru odniesienia.

W niektórych przypadkach odcienie próbek różnią się znacznie od barw na skali GARDNERA i pomiary są wtedy trudne lub niemożliwe do przeprowadzenia.

Otrzymano następujące wyniki:

Do badania tego użyto mieszanki o składzie 2
 Grubość próbki porównawczej w czasie 0: 0,9 mm
 Grubość próbki badanej w czasie 0: 1 mm
 Temperatura badania: 210°C

Metoksy-3'-hydroksy-4'-fenylo-2 indol:

Tym razem użyto do badań mieszankę o składzie 1.
 Grubość próbki porównawczej w czasie 0: 0,8 mm
 Grubość próbki badanej w czasie 0: 0,9 mm
 Temperatura badania: 210°C.

Grubość próbki porównawczej w czasie 0: 0,9 mm
 Grubość próbki badanej w czasie 0: 0,9 mm
 Temperatura badania: 185°C

sposób zastępczą skalę GARDNERA składającą się z próbek polichloroku winylu porównywalnych bezpośrednio z badanymi próbkami, bez stosowania kolorymetru.

Uzyskano następujące wyniki:

Metoksy-3'hydroksy-4'fenylo-2 indol:
 Stosowano mieszankę o składzie 3.
 Temperatura badania: 210°C.

Pasma zabarwień według skali GARDNERA są dosyć rozmyte i intensywność barwy trudna do sprecyzowania. Można jednak w tym przypadku stwierdzić, że związek 2 jest lepszym stabilizatorem niż fenylo-2 indol.

Metoksy-3'hydroksy-4'fenylo-2 indol:
 Stosowano mieszankę o składzie 4.
 Temperatura badania: 185°C.

Wyższość związku 2 zaznacza się szczególnie w czasie 0, 10 i 20 min, głównie w zakresie kopolimeru.

Stabilizatory	Czas w minutach					
	0	3	6	9	12	15
Fenylo-2 indol	1	2	3	8	11	13
Związek 3	1	1	2	3	8	11

Po 15 minutach próbka porównawcza, przeciwnie niż próbka badana, miała brzegi spalone.

Począwszy od 9 minuty, związek 3 przejawia dużo lepsze własności niż fenylo-2 indol.

Dwumetoksy-3',5'-fenylo-2 indol:
Stosowano mieszaninę o składzie 1.
Temperatura badania: 210°C.

10 Hydroksy-3' metoksy-4' fenylo-2 indol:
Stosowano mieszaninę o składzie 1.
Temperatura badania: 210°C.

Stabilizatory	Czas w minutach						
	0	3	6	9	12	15	18
Fenylo-2 indol	1	1	2	5	9	13	spalona
Związek 13	1	1	1	4	7	10	spalona

Związek 13 okazał się znacznie lepszym stabilizatorem od fenylo-2 indolu.

Wyniki badań przedstawione w poniższej tablicy

otrzymano stosując mieszaninę o składzie 1 w temperaturze 210°C.

Stabilizatory	Czas w minutach							
	0	3	6	9	12	15	18	
1	2	3	4	5	6	7	8	
14	1	1	2	5	8	10	16	
Fenylo-2 indol	1	1	2	9	11	13	spalona	
15	1	1	2	4	11	13	spalona	
Fenylo-2 indol	1	1	3	10	12	13	spalona	
16	1	1	2	3	9	13	spalona	
Fenylo-2 indol	1	1	3	4	12	14	spalona	
17	1	1	1	3	6	8	12	
Fenylo-2 indol	1	1	1	4	10	12	spalona	
18	1	1	2	3	10	11	13	
Fenylo-2 indol	1	1	2	8	9	10	spalona	
19	1	1	3	6	6	11	16	
20	1	1	3	6	10	11	spalona	
Fenylo-2 indol	1	1	2	9	11	13	spalona	
23	1	1	3	2	3	9	spalona	
Fenylo-2 indol	1	1	2	10	12	13	spalona	
24	1	1	1	4	10	13	spalona	
29	1	1	1	4	10	13	spalona	
Fenylo-2 indol	1	1	3	6	14	14	spalona	
25	1	1	2	3	9	12	spalona	
28	1	1	2	2	10	13	spalona	
Fenylo-2 indol	1	1	3	4	12	14	spalona	
26	1	1	1	2	3	4	10	
27	1	1	1	3	4	9	13	
Fenylo-2 indol	1	1	1	4	10	12	spalona	
30	1	1	3	5	6	13	spalona	
32	1	1	4	4	11	13	spalona	
Fenylo-2 indol	1	1	3	5	6	13	spalona	
21	1	1	2	3	8	12	14	
35	1	1	2	5	5	11	12	
Fenylo-2 indol	1	1	2	8	9	10	spalona	
33	1	1	2	5	11	13	spalona	
34	1	1	2	5	10	13	spalona	
Fenylo-2 indol	1	1	3	11	13	14	spalona	
36	1	1	2	3	7	8	—	
Fenylo-2 indol	1	1	2	3	9	11	—	
37	1	1	2	2	8	10	12	
Fenylo-2 indol	1	2	3	4	11	12	spalona	

b) Badanie wytrzymałości cieplnej dynamicznej

Wytrzymałość cieplną dynamiczną badano przy użyciu metoksy-3'-hydroksy-4'fenylo-2 indolu (związek 2) w porównaniu z fenylo-2 indolem.

Aby wyniki były bardziej czytelne, rozmaite składy mieszanek poddawane badaniom, ponumerowano w następujący sposób:

- nr 609: mieszanka o składzie 3 z fenylo-2 indolem jako stabilizatorem,
- nr 676: mieszanka o składzie 3 ze związkiem 2 jako stabilizatorem,
- nr 633: mieszanka o składzie 5 z fenylo-2 indolem jako stabilizatorem,
- nr 674: mieszanka o składzie 5 ze związkiem 2 jako stabilizatorem.

Badania prowadzono na plastografie pracującym w temperaturze 190°C z szybkością obrotową

60 obr/min przy wypełnieniu komory 30 gramami żelowanego materiału.

Wykreślono dwie krzywe:

— 1 krzywą rozkładu wyrażającą wartość momentu oporowego w kg.m w funkcji czasu.

Przy pomocy tej krzywej otrzymuje się dwie ważne dane: minimalny moment oporowy i czas rozkładu.

— 1 krzywą wyrażającą czas samoogrzewania w funkcji temperatury.

Czas samoogrzewania charakteryzuje moment, gdy temperatura materiału przekracza temperaturę panującą wewnątrz termostatu czyli 190°C.

Wyniki odczytane z tych dwóch krzywych zebrano w poniższej tablicy:

Rodzaj badania	Mieszanka			
	609	676	633	674
Minimalny moment oporowy, kg.m	1,1	1,1	0,96	0,95
Czas rozkładu, min.	23,5	23	43,5	44,5
Czas samoogrzania, min.	6	8	9	22,5

O ile wyniki badań minimalnego momentu oporowego i czasu rozkładu mogą być porównywalne, o tyle czas samoogrzewania jest znacznie większy, w przypadku polimerów stabilizowanych związkiem 2.

c) Badanie podatności do klejenia materiału stabilizowanego

Badanie to prowadzi się w walczarce tego samego typu jaką stosowano do badania stabilności termicznej statycznej.

Do badania tego użyto mieszanek nr nr 609 i 676.

Mieszankę podaje się na walce, których cylindry mają stałą temperaturę 210°C i obracają się w trzyminutowych cyklach pracy i odpoczynku.

Po upływie 19 minut mieszanka 676 nie kleiła się do walców, a mieszanka 609 kleiła się. Wyższość własności związku 2 nad fenylo-2 indolem została więc również stwierdzona na podstawie podatności mieszanki do przyklejania się do walców.

d) Badanie podatności do wytlaczania materiału stabilizowanego

Wytłaczanie mieszanek nr nr 609 i 676 prowadzono na wytłaczarce ze ślimakiem o średnicy 45 mm. Stwierdzono, że mieszanka nr 676 ma doskonałą podatność do wytłaczania, czego nie wykazywała mieszanka nr 609.

Wyższość własności związku nad fenylo-2 indolem została więc również stwierdzona na podstawie badania podatności mieszanek do wytłaczania.

e) Badanie podatności do rozdmuchiwania materiału stabilizowanego

Podatność do rozdmuchiwania mieszanek nr nr 633, 674, 609 i 676 badano na formie o kształcie butelki.

Zaobserwowane zachowanie się przybranej masy pozwoliło stwierdzić, że butelki otrzymane z mieszanki nr 633 miały jasnożółty kolor dosyć trwały. Z mieszanki nr 674 otrzymano butelki o znacznie mniej trwałym kolorze.

Ponadto, butelki otrzymane z mieszanki nr 676 były bardzo jasne, dużo bardziej przezroczyste i mniej żółte od butelek otrzymanych z mieszanki nr 609. Również z tego badania wynika wyższość związku 2 nad fenylo-2 indolem.

f) Badania sublimowania związków będących przedmiotem wynalazku

Wiadomo, że wadą fenylo-2 indolu jest sublimowanie podczas przerobu tego związku w postaci proszku w czasie formowania czy wytłaczania mieszanki. Ta względnie duża podatność do sublimowania jest bardzo niekorzystna, ponieważ poza niemałymi stratami stabilizatora jest ona przyczyną zanieczyszczenia atmosfery w halach fabrycznych, w których się go przerabia.

Porównano podatność do sublimowania metoksy-3'-hydroksy-4'fenylo-2 indolu (związek 2) z zachowaniem się fenylo-2 indolu.

Zasada pomiaru jest następująca. Próbkę badanego materiału umieszcza się w próbówce i zanurza w kąpiel grzejnej utrzymującej stałą temperaturę pod zmniejszonym ciśnieniem. Na ruchomej, chłodzonej do stałej temperatury ściance zbiera się frakcję przesublimowanego produktu i po pewnym czasie waży zebrany materiał. Wynik wyraża się w procentach (wagowych) produktu zebranego, w stosunku do masy próbki wyjściowej.

Uzyskane wyniki mogą mieć tylko względną wartość służącą do porównania dwóch materiałów badanych w takich samych warunkach.

Warunki badania (dobrane umownie)

temperatura ścianki gorącej	120°C
temperatura ścianki zimnej	13°C
ciśnienie	15 Torów
czas trwania badania	150 minut
masa próbki	150 mg

Procentowe ilości przesublimowanych produktów były w tych warunkach następujące: fenylo-2 indol 26,9% metoksy-3'hydroksy-4'fenylo-2 indol 1,2%.

Można podać liczbowo podatność do sublimowania badanego produktu w stosunku do fenylo-2 indolu obliczając stosunek ilości produktu przesublimowanego do ilości przesublimowanego fenylo-2 indolu, w takich samych warunkach. Otrzymuje się:

metoksy-3'hydroksy-4'fenylo-2 indol: 4,5%.

Zaletą tego związku w porównaniu z fenylo-2 indolem została jasno wykazana, ponieważ jego podatność do sublimowania jest 20-krotnie mniejsza niż fenylo-2 indolu.

g) Wytrzymałość cieplna związków będących przedmiotem wynalazku

Wytrzymałość cieplną związku 2 oraz fenylo-2 indolu porównano przy pomocy termicznej analizy różnicowej oraz analizy termograwimetrycznej.

a) Termiczna analiza różnicowa

Diagramy termicznej analizy różnicowej uzyskano na podstawie badań 2 mg próbek produktu umieszczonych w nieszczelnym naczyniu. Wzrost temperatury wynosił 2°C/minutę, a czułość urządzenia — 4 mcal/sek.

Otrzymano kolejno dwa diagramy: jeden przy zastosowaniu fenylo-2 indolu (i) oraz drugi przy zastosowaniu związku 2 (ii).

Umożliwiło to wyciągnięcie następujących wniosków:

(i) fenylo-2 indol sublimuje począwszy od 140°C, a najbardziej w temperaturze 185—190°C (temperatura topnienia). W 100°C nie występuje parowanie wody. Początek rozkładu wydaje się mieścić w zakresie 210—220°C. Trudno dokładnie określić temperaturę rozkładu, ponieważ nie można oddzielić efektu termolizy od sublimowania.

(ii) nie obserwuje się odparowywania wody: zaobserwowano topnienie w 160°C i początek rozkładu w 235—240°C, a następnie serię fal egzotermicznych.

b) Analiza termograwimetryczna

Analizę termograwimetryczną przeprowadzono w dwóch seriach badań: w powietrzu i w atmosferze gazu obojętnego (argonu), w celu wyeliminowania ewentualnego działania tlenu. Otrzymane wyniki były identyczne.

Zmiana temperatury wynosiła 80°C/godzinę.

Termogramy wyników uzyskanych w atmosferze powietrza wykreślono odpowiednio dla fenylo-2 indolu (i) oraz związku 2 (ii).

Pozwoliło to na wyciągnięcie następujących wniosków:

(i) Początek utraty wagi następuje w 190—195°C. Zjawisko to spowodowane jest jednocześnie sublimowaniem i początkiem rozkładu. W przypadku badania w atmosferze powietrza, otrzymuje się w rezultacie, począwszy od 210°C, żółtawą pozostałość potwierdzającą ten rozkład. Nawet jeżeli próbka nie była przetrzymywana w temperaturze 210°C, można przewidzieć, że dłuższe przebywanie w tych warunkach, a przy tym w obecności powietrza, powinno doprowadzić do jej znacznej degradacji.

(ii) Początek straty wagi zaczyna się w 235—240°C, co prowadzi do zapoczątkowania rozkładu.

Wyniki analizy termograwimetrycznej potwierdzają wyniki badań termicznej analizy różnicowej, wskazując jednocześnie na znaczną wyższość związku 2 w porównaniu z fenylo-2 indolem, pod względem ciepłoodporności.

Jest to bardzo ważne spostrzeżenie, ponieważ przygotowanie mieszanki i jej przeróbka wymagają często temperatur wahających się od 180°C do 220°C, trwających w niektórych przypadkach wiele minut.

h) Podatność stabilizatora do ekstrakcji

Będące przedmiotem wynalazku związki są przeznaczone do stosowania jako stabilizatory polimerów wchodzących w skład opakowań żywności i w związku z tym, pomimo ich niewielkiej toksyczności, koniecznym okazało się przebadanie podatności stabilizatorów do ekstrakowania przez różne rozpuszczalniki zastępujące artykuły spożywcze.

Badanie to prowadzone według warunków opracowanych przez „Food and Drug Administration” (USA).

Stosowanymi rozpuszczalnikami były: woda, roztwór wodny etanolu 50/50, 3% roztwór wodny kwasu octowego, heptan.

Ekstrakcję przeprowadzono w butelkach półtwardych, otrzymanych z mieszanek nr nr 609 i 676, o następujących wymiarach:

średnica	62 mm
wysokość	170 mm
pojemność	375 mm
ciężar	28 g

Stosunek objętościowy rozpuszczalnika ekstrakcyjnego do powierzchni tworzywa poddanego ekstrakcji jest blisko 1 na każde 100 ml rozpuszczalnika, biorąc pod uwagę kształt butelki. Warunki przeprowadzonych badań:

— temperatura: 49°C

— sposób ogrzewania: suszarka z termostatem dla rozpuszczalników niepalnych (woda i kwas octowy)

— łaźnia wodna z termostatem dla rozpuszczalników palnych (alkohol i heptan)

— czas trwania ekstrakcji: czasy trwania ekstrakcji były celowo dobrane jako dłuższe od czasów, przy których osiąga się wartości ustalone. Dokładne czasy trwania ekstrakcji podano poniżej obok uzyskanych wyników badań.

Ilość wyekstrahowanego stabilizatora oznaczano przez miareczkowanie kolorymetryczne p-dwumetyloaminobenzaldehydem, według metody opisanej w Analytical Chemistry 36, 425—26 (1964).

Ślepa próbę przeprowadzono na mieszance o tym samym składzie co mieszanki 609 i 676, nie zawierającej jednak stabilizatora. Uzyskano oczywiście wynik zerowy. Wszystkie wyniki zebrano w poniższej tablicy. Ilości odmiareczkowanego stabilizatora wyrażono w μ g na litr rozpuszczalnego ekstrahującego, co odpowiada tej samej ilości na 1000 cm² powierzchni ekstrahowanej.

Rozpuszczalniki	Mieszanka	
	nr 609	nr 676
Woda	40 (6 dni)	< 3 (10 dni)
3% roztwór wodny kwasu octowego	< 3 (20 dni)	< 3 (20 dni)
Roztwór wodny alkoholu etylowego 50/50	100 (9 dni)	< 10 (9 dni)
Heptan	875 (48 godzin)	175 (48 godzin)

Dalsze badania prowadzono również na mieszance o składzie i zawierającej niżej podane stabilizatory:

Rozpuszczalniki	Stabilizatory			
	14	19	24	30
woda	< 3 (10 dni)	< 3 (10 dni)	< 3 (10 dni)	< 3 (10 dni)
3% roztwór wodny kwasu octowego	< 3 (20 dni)	< 3 (20 dni)	< 3 (20 dni)	< 3 (20 dni)
roztwór wodny alkoholu etylowego 50/50	< 10 9 (dni)	< 10 9 (dni)	< 10 9 (dni)	< 10 9 (dni)
heptan	175 (48 godzin)	175 (48 godzin)	175 (48 godzin)	175 (48 godzin)

Z powyższych badań wynika, że związki 2, 14, 19, 24 i 30 są znacznie mniej podatne do ekstrakcji wodą, wodnym roztworem alkoholu etylowego oraz heptanem niż fenylo-2 indol.

W przypadku rozcieńzonego kwasu octowego wyekstrahowane ilości są podobne, ale trudno na tej podstawie wyciągnąć wnioski, ponieważ ilości te mieszczą się w granicach błędów pomiaru metody miareczkowej.

Jeżeli idzie o wodę, to stwierdzono, że związek 2 jest dużo lepszy od fenylo-2 indolu, ponieważ jego podatność do ekstrakcji jest co najmniej dziesięciokrotnie mniejsza. Stwierdzenie to jest ważne, ponieważ wiąże się z zagadnieniem przechowywania wód mineralnych i ich ewentualnym zanieczyszczeniu przez opakowanie ze stabilizowanego polimeru.

Będąc przedmiotem wynalazku stabilizatory wprowadza się do tworzywa termoplastycznego w ilościach 0,1—1% wagowych.

Następujące przykłady ilustrują, w sposób nie wyczerpujący, sposób wytwarzania związków według wynalazku.

Przykład I. Sposób otrzymywania hydroksy-2'-metoksy-4'fenylo-2 indolu

a) Otrzymywanie fenylohydrazonu hydroksy-2 metoksy-4-acetofenonu

Do roztworu 166 g (1 mol) hydroksy-2-metoksy-4-acetofenonu w benzenie, dodaje się 94 g (1 mol) fenylohydrazyny i kataliczną ilość bezwodnika kwasu octowego. Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez godzinę, a następnie usuwa rozpuszczalnik przez odparowanie.

W następnym etapie stosuje się surowy produkt w takim stanie, w jakim został otrzymany.

Postępując w taki sam sposób, ale stosując odpowiednio inne produkty wyjściowe, otrzymano następujące związki:

fenylohydrazon hydroksy-2 metylo-5 acetofenonu
fenylohydrazon metylo-2 metoksy-4 acetofenonu
fenylohydrazon hydroksy-2 metylo-4 acetofenonu
fenylohydrazon metylo-3 metoksy-4 acetofenonu
fenylohydrazon dwumetoksy-2,4 acetofenonu

fenylohydrazon dodecylo-3 metoksy-4 acetofenonu

25 fenylohydrazon izopropilo-3 metoksy-4 acetofenonu

fenylohydrazon cykloheksylo-3 metoksy-4 acetofenonu

30 fenylohydrazon dwumetylo-3,5 metoksy-4 acetofenonu

fenylohydrazon dwumetylo-3,5 etoksy-4 acetofenonu

b) Otrzymywanie hydroksy-2'-metoksy-4'fenylo-2 indolu

35 Otrzymuje się 450 g kwasu polifosforowego mieszając 1 część kwasu ortofosforowego z jedną częścią bezwodnika kwasu fosforowego i mieszaninę utrzymuje w temperaturze 140°C—180°C. Dodaje się do niej powoli 230 g (1 mol) fenylohydrazonu hydroksy-2 metoksy-4 acetofenonu i utrzymuje tę samą temperaturę przez 1 godzinę. Mieszaninę reakcyjną wlewa się do litra wody i wytrąca osad, który zbiera się w eterze. Fazę eterową przemycia się wodą aż do zubożenia, a potem suszy.

45 Po oczyszczeniu roztworu węglem aktywnym i odparowaniu eteru otrzymuje się zielonawy olej, który po wykrystalizowaniu stanowi surowy produkt. Po przekrystalizowaniu z benzenu uzyskuje się 60 g hydroksy-2'-metoksy-4'fenylo-2 indolu, topniejącego w 195°C. Wydajność 25%.

W identyczny sposób, lecz stosując odpowiednio inne produkty wyjściowe, otrzymano podane poniżej związki:

Związek	Temperatura topnienia
	1
hydroksy-2'metylo-5'fenylo-2 indol	178°C
hydroksy-2'metylo-4'fenylo-2 indol	191°C

1	2
metylo-3'-metoksy-4'-fenylo-2 indol	210°C
dwumetoksy-2',4'-fenylo-2 indol	143°C

Przykład II. Sposób otrzymywania metylo-2'-metoksy-4'-fenylo-2 indolu

Metylo-2'-metoksy-4'-fenylo-2 indol otrzymuje się przez cyklizację fenylohydrazonu metylo-2-metoksy-4 acetofenonu w kwasie polifosforowym, według metody opisanej w przykładzie I, ale pracując w temperaturze około 110—120°C. Otrzymany produkt rekrystalizuje się z etanolu i uzyskuje 95 g metylo-2'-metoksy-4'-fenylo-2 indolu, topniejącego w temperaturze 131°C. Wydajność: 40%.

Przykład III. Sposób otrzymywania dodecylo-3'-metoksy-4'-fenylo-2 indolu

Otrzymuje się 50 g kwasu polifosforowego mieszając jedną część kwasu ortofosforowego z jedną częścią bezwodnika kwasu fosforowego i mieszaninę utrzymuje w temperaturze 100°C. Dodaje się do niej następnie powoli 40,8 g (0,1 mola) fenylohydrazonu dodecylo-3 metoksy-4-acetofenonu otrzymanego jak opisano w przykładzie I i mieszaninę reakcyjną utrzymuje w temperaturze około 100—110°C przez jedną godzinę. Po ochłodzeniu do 80°C przelewa się ją do wody z lodem i wytrąca osad indolu, który filtruje się i przemywa wodą aż do zubożenia, suszy i przemywa heksanem.

Po przekrystalizowaniu z etanolu w atmosferze azotu, zbiera się 9 g dodecylo-3'-metoksy-4'-fenylo-2 indolu, o temperaturze topnienia 111°C. Wydajność 23%.

W identyczny sposób, lecz przy użyciu odpowiednich produktów wyjściowych, otrzymano wymienione poniżej związki:

Związek	Temperatura topnienia
Izopropyl-3'-metoksy-4'-fenylo-2 indol	160°C (benzen potem etanol)
Cykloheksyl-3'-metoksy-4'-fenylo-2 indol	176°C (benzen)
Dwumetylo-3',5'-metoksy-4'-fenylo-2 indol	175°C (etanol potem aceton)
Dwumetylo-3',5'-etoksy-4'-fenylo-2 indol	134°C (chromatografia na kolumnie wypełnionej krzemionką z benzenem - eluentem).

Przykład IV. Sposób otrzymywania metoksy-3'-hydroksy-4'-fenylo-2 indolu

a) Otrzymywanie fenylohydrazonu metoksy-3 hydroksy-4 acetofenonu

Mieszaninę zawierającą 8,3 g (0,05 mola) metoksy-3 hydroksy-4 acetofenonu, 5,4 g (0,05 mola) fenylohydrazyny, 20 ml etanolu i kroplę kwasu octowego ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną na

łaźni wodnej przez 6 godzin, a następnie przechowuje przez noc w temperaturze około 5°C. Utworzony osad odwadnia się, przemywa minimalną ilością benzenu i suszy pod próżnią w temperaturze otoczenia. Otrzymuje się 10,5 g fenylohydrazonu metoksy-3 hydroksy-4 acetofenonu, o temperaturze topnienia 131°C. Wydajność: 82%.

b) Otrzymywanie metoksy-3'hydroksy-4'-fenylo-2 indolu

40 g kwasu ortofosforowego wlewa się do 7,68 g (0,03 mola) fenylohydrazonu metoksy-3 hydroksy-4 acetofenonu, następnie ogrzewa mieszaninę w 130°C przez jedną godzinę, a potem w 180°C przez 10 minut. Po 30 minutach kondycjonowania w temperaturze otoczenia, środowisko reakcyjne zalewa się 200 ml wody i odwadnia wodną zawiesinę przez wielokrotne przemywanie chlorkiem metylowym. Zbiera się razem fazy organiczne, przemywa wodą i suszy nad bezwodnym siarczanem magnezowym, później filtruje na kolumnie wypełnionej tlenkiem glinowym.

Po odparowaniu roztworu do sucha otrzymuje się 5,1 g surowego produktu. Z dwóch rekrystalizacji w toluenie uzyskuje się 4,8 g metoksy-3'hydroksy-4'-fenylo-2 indolu o temp. topnienia 165°C. Wydajność 67,3%.

Przykład V. Sposób otrzymywania dwumetoksy-3',4'-fenylo-2 indolu

a) Otrzymywanie fenylohydrazonu dwumetoksy-3,4-acetofenonu

Mieszaninę zawierającą 60 g (0,3 mola) dwumetoksy-3,4-acetofenonu, 33 ml fenylohydrazyny, 100 ml etanolu i 1,5 ml kwasu octowego ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w atmosferze azotu przez 10 godzin. Następnie odparowuje się alkohol w wyparce obrotowej, a uzyskaną pozostałość rekrystalizuje się z toluenu. Otrzymuje się 56,8 g kryształów, które dodaje się do 28,2 g produktu uzyskanego z zateżenia ługów pokrystalicznych.

Otrzymuje się ogółem 85 g fenylohydrazonu dwumetoksy-3,4-acetofenonu, nadającego się do stosowania w stanie surowym.

Postępując w taki sam sposób, lecz stosując odpowiednio inne produkty wyjściowe, otrzymuje się następujące związki:

fenylohydrazon dwumetoksy-3,5 acetofenonu
fenylohydrazon trójmetoksy-3,4,5 acetofenonu.

b) Otrzymywanie dwumetoksy-3',4'-fenylo-2 indolu

Do 450 g kwasu polifosforowego, otrzymanego jak podano w przykładzie I, dodaje się 67,5 g (0,25 mola) fenylohydrazonu dwumetoksy-3,4-acetofenonu, utrzymując temperaturę w granicach 170—185°C podczas mechanicznego mieszania.

Po zakończeniu dodawania utrzymuje się temperaturę 180°C przez 10 minut. Po 10 minutach kondycjonowania w temperaturze otoczenia mieszaninę zalewa się 1 litrem wody i miesza aż do zaniku fazy olejowej. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej, zawiesinę wodną odwadnia się przez wielokrotne przemycie eterem. Fazę eterową przemywa się wodą, suszy nad bezwodnym siarczanem sodowym, a następnie filtruje przez kolumnę wypełnioną obojętnym tlenkiem glinu aby otrzymać po rekrystalizacji z toluenu 22 g dwumetoksy-3',4'-

fenylo-2 indolu o temperaturze topnienia 188°C. Wydajność: 35%.

Postępując w taki sam sposób, lecz stosując odpowiednio inne produkty wyjściowe, otrzymano następujące związki:

Związki	Temperatura topnienia
dwumetoksy-3',5'-fenylo-2 indol	124°C
trójmetoksy-3',4',5'-fenylo-2 indol	206°C

Przykład VI. Sposób otrzymywania hydroksy-3'metoksy-4'fenylo-2 indolu

a) Otrzymywanie fenylohydrazonu hydroksy-3'metoksy-4'acetofenonu

Po wprowadzeniu do 500 cm³ benzenu 60 g (0,36 mola) hydroksy-3-metoksy-4 acetofenonu, 20 g (0,2 mola) fenylohydrazyny i 5 cm³ bezwodnika kwasu octowego, mieszaninę ogrzewa się mieszając pod chłodnicą zwrotną w czasie jednej godziny. Roztwór benzenowy zateża się następnie przez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem, a otrzymany w stanie surowym fenylohydrazon hydroksy-3 metoksy-4 acetofenonu używany jest bezpośrednio w kolejnym etapie pracy.

b) Otrzymywanie hydroksy-3'metoksy-4'fenylo-2 indolu

W czasie 20 minut dodaje się 20 g (0,12 mola) fenylohydrazonu hydroksy-3 metoksy-4 acetofenonu do 100 g kwasu polifosforowego, otrzymanego przez wymieszanie 60 części kwasu fosforowego i 40 części bezwodnika kwasu fosforowego. Temperaturę środowiska reakcji utrzymuje się równą 110°C przez 30 minut po zakończeniu dodawania. Następnie mieszaninę wlewa się do wody z lodem i pochodną indolową ekstrahuje eterem. Fazę eterową przemywa się, suszy i zateża pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt rekrytalizuje się z mieszaniny toluen/etanol (80/20) i otrzymuje się 14,3 g hydroksy-3'metoksy-4'fenylo-2 indolu. Temperatura topnienia 217°C. Wydajność: 50%.

Przykład VII. Sposób otrzymywania dwuhydroksy-2',4'-fenylo-2 indolu

a) Otrzymywanie fenylohydrazonu dwuhydroksy-2,4-acetofenonu

Mieszaninę zawierającą 15,2 (0,1 mola) dwuhydroksy-2,4-acetofenonu, 50 ml etanolu, 10 ml fenylohydrazyny i 3 krople kwasu octowego ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 2 godziny, a następnie pozostawia w łaźni z lodem na 30 minut. Otrzymane kryształy odwadnia się i przemywa 100 ml heksanu. Otrzymuje się 21 g brunatnych kryształów o temperaturze topnienia 159°C.

b) Otrzymywanie dwuhydroksy-2',4'fenylo-2 indolu

12,2 g (0,05 mola) fenylohydrazonu dwuhydroksy-2,4-acetofenonu dodaje się do 60 g kwasu ortofosforowego, mieszaninę reakcyjną ogrzewa do 130°C przez dziesięć minut. Przelewa się ją następnie mieszając do litra wody z lodem i ekstrahuje octanem etylowym. Fazę organiczną przemywa się 100 ml wody, suszy i pozbawia rozpuszczalnika przez odparowanie. Otrzymuje się 21 g brunatnej pozostałości, którą poddaje się chromatograficznemu rozdzielaniu na kolumnie wypełnionej silikażelem z mieszaniną octanu etylowego i eteru (10/90) jako eluentu. Po pozbyciu się rozpuszczal-

nika i rekrytalizacji z mieszaniny toluenu i metanolu, otrzymuje się 4,6 g dwuhydroksy-2',4'fenylo-2 indolu o temperaturze topnienia 188°C. Wydajność: 40%.

5 Przykład VIII. Sposób otrzymywania metoksy-3'hydroksy-4'fenylo-2 indolu

Do 32,5 g (0,35 mola) aniliny rozgrzanej do temperatury wrzenia dodaje się 20 g (0,1 mola) ω-chloro-metoksy-3-hydroksy-4-acetofenonu w czasie 15 minut. Następnie temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymuje się równą 180°C przez 20 minut. Następnie mieszaninę wlewa się do rozcieńczonego kwasu solnego i ekstrahuje eterem pochodną indolową. Fazę eterową przemywa się, suszy i zateża pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt miesza się z toluenem i odwadnia. Po rekrytalizacji z mieszaniny toluen-etanol (80/20) otrzymuje się 4,8 g metoksy-3'hydroksy-4-fenylo-2 indolu o temperaturze topnienia 165°C. Wydajność 20%.

W identyczny sposób, ale stosując odpowiednio inny produkt wyjściowy, otrzymano następujący związek:

Związek	Temperatura topnienia
Izopropyl-3'metoksy-4'fenylo-2 indol	160°C (etanol)

Przykład IX. Sposób otrzymywania dwumetoksy-3',4'fenylo-2 indolu

Mieszaninę zawierającą 372 g (4 mole) aniliny i 215 g (1 mol) ω-chloro-dwumetoksy-3,4-acetofenonu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez jedną godzinę. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do około 50°C przelewa się ją do wody z lodem z dodatkiem 50 cm³ stężonego kwasu solnego.

Chloroformem wyciąga się ekstrakt fazy organicznej i przemywa go wodą, suszy i zateża pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany surowy produkt rekrytalizuje się z etanolu i uzyskuje 100 g dwumetoksy-3',4'fenylo-2 indolu, o temperaturze topnienia 190–192°C. Wydajność 40%.

Przykład X. Sposób otrzymywania metoksy-2'metylo-5'fenylo-2 indolu

Do roztworu 223 g (1 mola) hydroksy-2'metylo-2'fenylo-2 indolu, otrzymanego zgodnie z przykładem I, w 1200 ml N,N-dwumetyloformamidu, dodaje się 65 g (1,2 mola) metylanu sodowego w temperaturze 90°C. Następnie dodaje się po kropli 170 g (1,2 mola) jodku metylowego i po skończeniu dodawania mieszaninę ogrzewa się w 100°C przez 3 godziny. Następnie pozostawia się ją do ochłodzenia i wytrąca surowy produkt przez dodatek wody. Osad wychwytuje się eterem, przemywa i suszy.

Po odparowaniu eteru, produkt oczyszcza się chromatograficznie na kolumnie wypełnionej krzemionką stosując jako eluent benzen. Uzyskuje się 150 g metoksy-2'metylo-5'fenylo-2 indolu o temperaturze topnienia 119°C. Wydajność: 59%.

Przykład XI. Sposób otrzymywania metoksy-2'metylo-4'fenylo-2 indolu

Do roztworu 223 g (1 mola) hydroksy-2'metylo-4'fenylo-2 indolu, otrzymanego jak w przykładzie I,

w 1200 ml N,N-dwumetyloformamidu, dodaje się 54 g (1 mol) metylenu sodowego, a później 170 g (1,2 mola) jodku metylowego, utrzymując mieszaninę reakcyjną w temperaturze 25°C. Po zakończeniu dodawania miesza się ją jeszcze przez 2 godziny. Surowy produkt wytrąca się przez dodatek wody i rekrystalizuje go z benzenu. Uzyskuje się 166 g metoksy-2'metylo-4'fenylo-2 indolu o temperaturze topnienia 125°C. Wydajność 70%.

Przykład XII. Sposób otrzymywania metoksy-3'etoksy-4'fenylo-2 indolu

Do mieszaniny 50 ml N,N-dwumetyloformamidu i 1,23 g (0,022 mola) wodorotlenku potasowego dodaje się 4,8 g (0,02 mola) metoksy-3'-hydroksy-4'fenylo-2 indolu, otrzymanego zgodnie z przykładem IV i mieszaninę reakcyjną ogrzewa do temperatury 50°C. Następnie przez 10 minut dodaje się 4,68 g (0,03 mola) jodku etylowego i ogrzewa z kolei do 60°C przez dwie godziny. Po ochłodzeniu mieszaninę reakcyjną przelewa się do wody i ekstrahuje eterem. Fazę eterową przemywa się wodą aż do zobojętnienia, suszy i zateża pod zmniejszonym ciśnieniem.

Po wykrystalizowaniu z toluenu uzyskuje się 3,06 g metoksy-3'-etoksy-4'fenylo-2 indolu o temperaturze topnienia 177°C. Wydajność: 60%.

Przykład XIII. Sposób otrzymywania metoksy-3'dodecyloksy-4'fenylo-2 indolu

W ciągu 15 minut do mieszaniny 120 ml N,N-dwumetyloformamidu i 6,75 g (0,125 mola) metylenu sodowego, dodaje się 23,9 g (0,1 mola) metoksy-3'hydroksy-4'fenylo-2 indolu, otrzymanego jak opisano poprzednio w przykładzie VIII i miesza przez 15 minut przed wprowadzeniem w ciąg dalszych 15 minut 25,6 g (0,1 mola) chloro-1 dodekanu.

Następnie mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 130°C, ciągle mieszając przez 3 godziny. Po ochłodzeniu wlewa się ją do wody, a tworzący się osad filtruje i przemywa wodą do zobojętnienia.

Po dwóch kolejnych krystalizacjach z etanolu uzyskuje się 20 g metoksy-3'dodecylo-4'fenylo-2 indolu o temperaturze topnienia 104°C. Wydajność 50%.

W identyczny sposób, lecz stosując odpowiednio inne produkty wyjściowe, otrzymano poniższe związki:

Związek	Temperatura topnienia
1	2
metoksy-3'butyloksy-4'fenylo-2 indol	140°C (etanol)
metoksy-3'propyloksy-4'fenylo-2 indol	138°C (etanol, potem aceton)
metoksy-3'izopropyloksy-4'fenylo-2 indol	139°C (etanol, potem aceton)
dwuetoksy-3',4'-fenylo-2 indol	163°C (benzen, potem etanol)
benzyloksy-3'metoksy-4'fenylo-2 indol	174°C (etanol)

	1	2
5	metylo-3'dodecyloksy-4'fenylo-2 indol	112°C (heksan)
	metylo-3'benzyloksy-4'fenylo-2 indol	184°C (etanol, potem aceton)
	metoksy-3'benzyloksy-4'fenylo-2 indol	157°C (toluen)
10	metylenodwuoksy-3',4'fenylo-2 indol	191°C (metanol)
	etylenodwuoksy-3',4'fenylo-2 indol	190°C (metanol)
15	metylo-3'etoksy-4'fenylo-2 indol	167°C (etanol-aceton 80/20)

Przykład XIV. Sposób otrzymywania metylo-2'hydroksy-4'fenylo-2 indolu

Roztwór zawierający 1800 ml benzenu, 237 g (1 mol) metylo-2'metoksy-4'fenylo-2 indolu, otrzymanego zgodnie z przykładem II oraz 300 g (2,25 mola) chlorku glinowego ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 2 godziny. Po ochłodzeniu ekstrahuje się eterem i fazę eterową przemywa następnie aż do zobojętnienia, potem suszy nad bezwodnym siarczanem sodowym. Uzyskany produkt po odparowaniu eteru wykrystalizowuje się z benzenu. Otrzymuje się 167 g metylo-2'hydroksy-4'fenylo-2 indolu o temperaturze topnienia 106°C. Wydajność: 75%.

W analogiczny sposób, lecz z zastosowaniem odpowiednich produktów wyjściowych, otrzymano następujące związki:

Związek	Temperatura topnienia	
1	2	
40	metylo-3'hydroksy-4'fenylo-2 indol	222°C (rekrytalizacja w mieszaninie etanol/woda 95—5)
45	n-dodecylo-3'hydroksy-4'fenylo-2 indol	115°C (benzen)
	izopropylo-3'hydroksy-4'fenylo-2 indol	195°C (benzen)
50	dwuhydroksy-3',4'fenylo-2 indol	236°C (metanol)
	cykloheksylo-3'hydroksy-4'fenolo-2 indol	161°C (benzen/heptan)
55	dwumetylo-3',5'hydroksy-4'fenylo-2 indol	254°C (etanol)

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych stabilizatorów polimerów i kopolimerów chlorku winylu o wzorze ogólnym 1, w którym R₁ i R₂ są identyczne lub różne i oznaczają rodnik metylowy, hydroksylo- lub metoksylo- lub atom wodoru lub rodnik metoksylo- lub przy czym gdy jeden z symboli R₁ lub R₂ oznacza rodnik metylowy, to

symbole te są różne, a gdy R_3 oznacza rodnik metoksyłowy, to R_1 i R_2 są identyczne i oznaczają oba rodniki metoksyłowe, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji pochodną acetofenonową o wzorze ogólnym 2, w którym R_1 , R_2 i R_3 mają wyżej podane znaczenie, z fenylohydrazyną, po czym otrzymany fenylohydraton acetofenonu poddaje się cyklizacji z czynnikiem odwadniającym albo przez termolizę.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji 3-metoksy-4-hydrokso-1-acetofenon z fenylohydrazyną, po czym otrzymany fenylohydraton-3- metoksy-4- hydrokso- acetofenon, poddaje się cyklizacji czynnikiem odwadniającym albo przez termolizę, przy czym otrzymuje się 2-
-3'-metoksy-4'-hydrokso-fenylo/-indol.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że cyklizację prowadzi się za pomocą kwasu polifosforowego.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że cyklizację prowadzi się za pomocą kwasu siarkowego.

5. Sposób wytwarzania nowych stabilizatorów polimerów i kopolimerów chlorku winylu o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 i R_2 są identyczne lub różne, przy czym każdy z nich oznacza rodnik alkilowy o budowie liniowej lub rozgałęzionej, zawierający 2—12 atomów węgla, rodnik cykloheksyłowy, rodnik alkoksyłowy o budowie liniowej lub rozgałęzionej i zawierający 2—12 atomów węgla, rodnik benzyloksyłowy, lub też R_1 i R_2 oznaczają oba rodniki alkilenodwuoksyłowe, zawierające 1—3 atomów węgla, R_3 oznacza atom wodoru, rodnik metylowy lub metyloksyłowy, przy czym przynajmniej jeden z podstawionych R_1 i R_2 oznacza rodnik inny niż alkilowy, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji pochodną acetofenonową o wzorze ogólnym 2, w którym R_1 , R_2 , R_3 mają wyżej podane znaczenie, z fenylohydrazyną, po czym otrzymany fenylohydraton acetofenonu poddaje się cyklizacji czynnikiem odwadniającym albo przez termolizę.

6. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że cyklizację prowadzi się za pomocą kwasu polifosforowego.

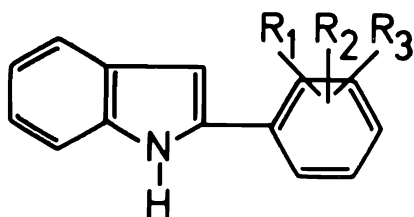
7. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że cyklizację prowadzi się za pomocą kwasu siarkowego.

8. Sposób otrzymywania stabilizatorów polimerów i kopolimerów chlorku winylu o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 i R_2 są identyczne lub różne i oznaczają rodnik metylowy, hydroksoylowy lub metoksyłowy, a R_3 oznacza atom wodoru lub rodnik metoksyłowy, przy czym, gdy jeden z symboli R_1 lub R_2 oznacza rodnik metylowy, to symbole te są różne, a gdy R_3 oznacza rodnik metoksyłowy, to R_1 i R_2 są identyczne i oznaczają oba rodniki metoksyłowe, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji pochodną acetofenonu o wzorze ogólnym 4, w którym R_1 , R_2 i R_3 mają wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chlorowca, z aniliną.

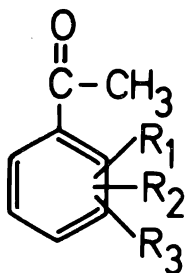
9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny-tym**, że stosuje się związek o wzorze ogólnym 1, w którym X oznacza atom chlorku lub bromu.

10. Sposób wytwarzania nowych stabilizatorów polimerów i kopolimerów chlorku winylu, o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 i R_2 są identyczne lub różne, przy czym każdy z nich oznacza rodnik alkilowy o budowie liniowej lub rozgałęzionej, zawierający 2—12 atomów węgla, rodnik cykloheksyłowy, rodnik alkoksyłowy o budowie liniowej lub rozgałęzionej i zawierający 2—12 atomów węgla, rodnik benzyloksyłowy lub też R_1 i R_2 oznaczają oba rodniki alkilenodwuoksyłowe, zawierające 1—3 atomów węgla, R_3 oznacza atom wodoru, rodnik metylowy lub metoksyłowy, przy czym przynajmniej jeden z podstawionych R_1 i R_2 oznacza rodnik inny niż alkilowy, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji pochodną acetofenonu o wzorze ogólnym 4, w którym R_1 , R_2 i R_3 mają znaczenie jak we wzorze 1, X oznacza atom chlorowca z aniliną.

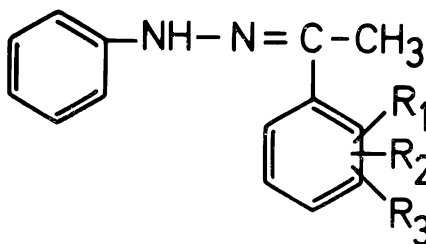
11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że stosuje się związek o wzorze ogólnym 4, w którym X oznacza atom chloru lub bromu.



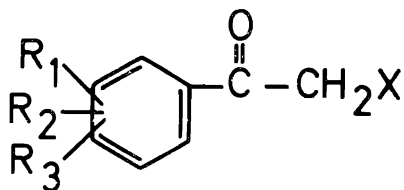
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4