

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

# 99691

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

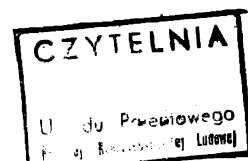
Zgłoszono: 23.12.75 (P. 185907)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 04.07.77

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1978

Int. Cl.<sup>2</sup>  
C07C 39/16



Twórcy wynalazku: Jacek Arct, Jolanta Hetmanek

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska,  
Warszawa (Polska)

## Sposób wytwarzania pochodnych 2,2'-dwohydroksydwufenylometanu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pochodnych 2,2'-dwohydroksydwufenylometanu o wzorze ogólnym I, w którym X, Y, Z mogą być jednakowe lub różne zarówno w jednym jak i w obu pierścieniach benzenowych i oznaczają atom wodoru, atom chlorowca, grupę alkilową o 1–5 atomach węgla, grupę aryłową, grupę alkiloaryłową, grupę alkoksyłową, grupę nitrową, grupę aminową, grupę cyjanową lub grupę sulfonamidową.

Pochodne 2,2'-dwohydroksydwufenylometanu są stosowane jako środki dezynfekcyjne, przeciwrzybiczne, przeciwpierwotniakowe i przeciwpasożytnicze.

W dotychczasowych sposobach na przykład według F.Osipenko, G.Zalesskaya, A.Zalenskij, M.Revyako.: Obshch. Prikl. Khim, 1970, 72; Chem.Abstr., 74, 126584 (1971) oraz H.Kaemmerer, G.Gros: Makromol. Chem 149, 85 (1971) pochodne 2,2'-dwohydroksydwufenylometanu otrzymuje się na drodze reakcji odpowiednich fenoli z formaldehydem w obecności katalizatorów kwasowych, na przykład kwasu siarkowego, jak podano w opisie patentowym St.Zjedn.Am. nr 3213780 i opisie patentowym CSRS nr 134656, kwasu octowego, jak podano w opisie patentowym brytyjskim nr 1201545 lub kwasu chlorosulfonowego, jak podano w opisie patentowym St.Zjedn.Am. nr 3408408. Sposób polegający na reakcji fenoli z formaldehydem prowadzi wyłącznie do otrzymywania pochodnych o budowie symetrycznej i daje dobre rezultaty jedynie w przypadku użycia fenoli zawierających podstawniki elektronoakceptorowe lub fenoli z zajętymi pozycjami orto i para. W przypadku użycia fenoli z reaktywną pozycją orto, wydajność reakcji spada na skutek tworzenia się wielkocząsteczkowych substancji o strukturze nowolaków.

Do znanych sposobów otrzymywania niektórych niesymetrycznych pochodnych 2,2'-dwohydroksydwufenylometanu należy sposób polegający na kondensacji halogenku 2-hydroksybenzylowego z odpowiednim fenolem, na przykład według J.Arct, E.Czerwińska, Z.Eckstein, R.Kowalik, H.Krzywicka: Biull. Acad.Pol.Sci., 15, 233 (1967) w obecności niewielkich ilości stężonego kwasu siarkowego lub jak podano w holenderskim opisie patentowym nr 7104839 w obecności halogenowodorów lub chlorku cynkowego.

Czynnikami alkilującym para-podstawionych fenoli mogą być również, jak opisano w G.Zigeuner, H.Weichsel: *Monatsh.*, 86 585 (1955) i w G.Zigeuner, K.Jellinek, D.Normanu, E.Elbel: *Monatsh.*, 90, 473 (1959) podstawione alkohole 2-hydroksybenzylowe, przy czym proces prowadzi się w obecności tlenochlorku lub pięciochlorku fosforu. Jednak reakcjom tym towarzyszy często tworzenie się znacznych ilości produktów smolistych i powstawanie pochodnej alkilowanej wielokrotnie, co znacznie obniża wydajność procesu. Ponadto stosowane substraty są na ogół trudnodostępne.

Okazało się, że można otrzymać zarówno symetrycznie, jak i niesymetrycznie podstawione pochodne 2,2'-dwydroksydwufenylometanu z wysokimi wydajnościami, ponad 80% i przy użyciu łatwodostępnych surowców jakimi są czwartorzędowe sole fenolowych zasad Mannicha.

Według wynalazku sposób wytwarzania pochodnych 2,2'-dwydroksydwufenylometanu o wzorze ogólnym 1, w którym X, Y, Z mogą być jednakowe lub różne, zarówno w jednym, jak i w obu pierścieniach benzenowych i oznaczają atom wodoru, atom chlorowca, grupę alkilową o 1–5 atomach węgla, grupę aryłową, grupę alkiloaryłową, grupę alkoksylową, grupę nitrową, grupę aminową, grupę cyjanową lub grupę sulfonamidową, polega na reakcji podstawionych fenoli o wzorze ogólnym 2, w którym X, Y, Z mają wyżej podane znaczenie z pochodnymi czwartorzędowych soli amoniowych o wzorze ogólnym 3, w którym X, Y, Z mają wyżej podane znaczenie, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> i R<sub>3</sub> mogą być jednakowe lub różne i oznaczają grupę alkilową o 1–4 atomach węgla, a A<sup>⊕</sup> oznacza jon chlorowcowy lub jon alkilo- lub arylosiarczanowy. Reakcję prowadzi się przez ogrzewanie substratów z wodorotlenkiem metalu alkalicznego, korzystnie z wodorotlenkiem sodowym lub potasowym w środowisku wodnym, w środowisku alkoholu alifatycznego lub też w mieszaninie wodno-alkoholowej. Proces przebiega w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej, przy czym czas reakcji, niezbędny dla uzyskania wysokiego stopnia przereagowania, zależy od rodzaju substratów i wynosi 15–60 godz. Po zakończeniu reakcji i ewentualnym zagęszczeniu mieszaniny reakcyjnej, całość zakwasza się kwasem mineralnym i wyodrębnia produkt znanymi metodami, na przykład przez usunięcie nieprzereagowanego fenolu z parą wodną i krystalizację pozostałości.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się symetrycznie i niesymetrycznie podstawione pochodne 2,2'-dwydroksydwufenylometanu o dużym stopniu czystości i z wysoką wydajnością.

Przedmiot wynalazku wyjaśnia bliżej następujące przykłady.

**Przykład I.** 27,9 g (0,1 mola) chlorku trójetylo-/2-hydroksy-5-chlorobenzyl-/amoniowego i 27,5 g (0,2 mola) p-chlorofenolu rozpuszcza się w 200 ml roztworu wodnego zawierającego 16 g wodorotlenku sodowego. Mieszaninę ogrzewa się w temperaturze wrzenia przez 30 godzin. Po oziębieniu, całość zakwasza się kwasem solnym i oddestylowuje nadmiar p-chlorofenolu z parą wodną. Pozostały osad 2,2'-dwydroksy-5,5'-dwuchlorodwufenylometanu odsąca się. Otrzymuje się 25,2 g produktu, o temperaturze topnienia 168–170° po krystalizacji i cykloheksanu, co stanowi 93% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na użytą sól czwartorzędową.

**Przykład II.** 33,0 g (0,1 mola) bromku dwumetyloetylo-/2-hydroksy-3,5-dwuchlorobenzyl/amoniowego i 16,2 g (0,15 mola) p-krezolu rozpuszcza się w 300 ml etanolu zawierającego 20,0 g (0,35 mola) wodorotlenku potasowego. Mieszaninę ogrzewa się w temperaturze wrzenia przez 40 godzin. Oddestylowuje się etanol, dodaje 100 ml wody, zakwasza kwasem siarkowym i usuwa nadmiar p-krezolu przez destylację z parą wodną. Po oziębieniu odsąca się pozostały osad i otrzymuje 22,4 g 2,2'-dwydroksy-3,5-dwuchloro-5'-metylodwufenylometanu o temperaturze topnienia 179–181° po krystalizacji z benzenu, co stanowi 79% wydajności w przeliczeniu na użytą sól czwartorzędową.

**Przykład III.** 35,7 g (0,1 mola) jodku dwumetyloetylo-/2-hydroksy-/4-p-chlorobenzyl-/amoniowego, 15,7 g (0,1 mola) 3,5-dwumetylo-4-chlorofenolu i 17,1 g (0,3 mola) wodorotlenku potasowego rozpuszcza się w 200 ml butanolu. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się w temperaturze wrzenia przez 30 godzin. Oddestylowuje się butanol, pozostałość rozpuszcza w 150 ml wody, zakwasza kwasem solnym i po oziębieniu sączy wydzielony osad. Otrzymuje się 25,6 g 2,2'-dwydroksy-4,6-dwumetylo-5,5'-dwuchlorodwufenylometanu o temperaturze topnienia 158–160°, po krystalizacji z czterochlorku węgla, co stanowi 86% wydajności teoretycznej.

**Przykład IV.** 32,8 g (0,1 mola) metylosiarczanu trójmetylo-/2-hydroksy-4-metylo-5-chlorobenzyl-/amoniowego, 22,5 g p-t-butylofenolu i 18 g (0,45 mola) wodorotlenku sodowego rozpuszcza się w 200 ml mieszaniny etanol-woda (1:1). Całość ogrzewa się w temperaturze wrzenia przez 45 godzin. Oddestylowuje się etanol, pozostałość zakwasza kwasem siarkowym i oddestylowuje nieprzereagowany p-t-butylofenol z parą wodną. Po oziębieniu sączy się wydzielony osad. Otrzymuje się 24,8 g 2,2'-dwydroksy-4-metylo-5-chloro-5'-t-butylo-dwufenylometanu o temperaturze topnienia 187–189°, po krystalizacji z czterochlorku węgla, co stanowi 81% wydajności w przeliczeniu na użytą sól czwartorzędową.

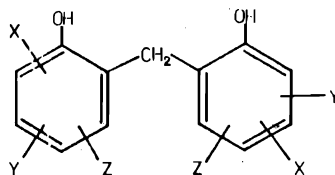
**Przykład V.** 35,1 g (0,1 mola) etylosiarczanu dwumetyloetylo-/2-hydroksy-5-nitrobenzyl-/amoniowego, 21,6 g (0,2 mola) p-krezolu i 16 g (0,4 mola) wodorotlenku sodowego rozpuszcza się w 200 ml mieszaniny butanol-woda (9:1). Całość ogrzewa się w temperaturze wrzenia przez 15 godzin. Oddestylowuje się butanol,

dodaje się 200 ml wody i zakwasza kwasem siarkowym. Nadmiar p-krezolu usuwa się przez destylację z parą wodną. Pozostałość, po oziębieniu ekstrahuje się eterem etylowym, warstwę eterową przemywa wodą do odczynu obojętnego i oddestylowuje eter. Otrzymuje się 21,5 g 2,2'-dihydroksy-5-metylo-5'-nitrodwufenylometanu o temperaturze topnienia 174–177° po krystalizacji soli sodowej z wody, co stanowi 83% wydajności w przeliczeniu na użytą sól czwartorzędową.

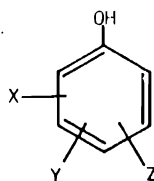
### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania pochodnych 2,2'-dihydroksydwufenylometanu o wzorze ogólnym 1, w którym X, Y, Z mogą być jednakowe lub różne i oznaczają atom wodoru, atom chlorowca, grupę alkilową o 1–5 atomach węgla, grupę arylową, grupę alkilo-arylową, grupę alkoksylową, grupę nitrową, grupę aminową, grupę cyjanową lub grupę sulfonamidową na drodze alkilowania fenoli, z n a m i e n n y t y m, że pochodne fenoli o wzorze ogólnym 2, w którym X, Y, Z mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z pochodnymi czwartorzędowych soli amoniowych o wzorze ogólnym 3, w którym X, Y, Z mają wyżej podane znaczenie, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> i R<sub>3</sub> mogą być jednakowe lub różne i oznaczają grupę alkilową o 1–4 atomach węgla, a A<sup>⊖</sup> oznacza jon chlorowcowy lub jon alkilo- lub arylosiarczanowy w środowisku rozpuszczalnika i w obecności wodorotlenku metalu alkalicznego.

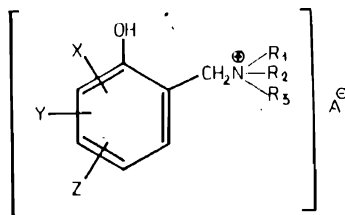
2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako rozpuszczalnik stosuje się wodę i/lub alkohol alifatyczny.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3