

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 104 209

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

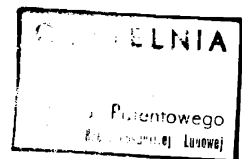
Zgłoszono: 28.06.76 (P. 190771)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 16.01.78

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1979

**Int. Cl². C07C 43/20
C07C 15/14**



Twórcy wynalazku: Mikołaj Jawdosiuk, Elżbieta Ciurzyńska, Krystyna Grotkowska,
Barbara Rychewska

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania 4-alkoksy-4'-bromodwufenyli

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 4-alkoksy-4'-bromodwufenyli o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy zawierający jeden lub więcej atomów węgla. Związki te są stosowane jako produkty wyjściowe do syntezy 4-alkoksy-4'-cyjanodwufenyli będących nematycznymi substancjami ciekłokrystalicznymi wykorzystywanymi w urządzeniach elektrooptycznych.

W literaturze znane są dwa ogólne sposoby alkilowania fenoli. Jeden z nich polega na użyciu siarczanów alkilowych w roztworach wodnych, drugi na użyciu halogenków alkilowych w roztworach ketonów. Jedyny, znany z opisu patentowego RFN nr 2356085 sposób otrzymywania 4-alkoksy-4'-bromodwufenyli polega na alkilowaniu 4-hidroksy-4'-bromodwufenylu bromkami alkilowymi w cykloheksanonie w obecności bezwodnego węglanu potasowego. Wydajność procesu prowadzonego w tych warunkach nie przekracza 75%, przy czym najwyższą wydajność uzyskuje się, jeżeli czas reakcji jest odpowiednio długi np. 12–20 godzin.

Sposób wytwarzania 4-alkoksy-4'-bromodwufenyli według wynalazku polega na katalitycznym alkilowaniu 4-hidroksy-4'-bromodwufenylu bromkami alkilowymi w układzie dwufazowym, przy czym jedną fazę stanowi wodny roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego, zaś drugą fazę stanowi roztwór 4-hidroksy-4'-bromodwufenylu w rozpuszczalniku organicznym, zawierającym ponadto odpowiedni bromek alkilu.

Katalizatorami reakcji są halogenki czteroalkiloamoniowe o ogólnym wzorze 2, w którym X oznacza atom chloru, bromu lub jodu, zaś R' oznacza rodnik alkilowy zawierający od jednego do dwudziestu atomów węgla, przy czym podstawniki R mogą być jednakowe albo różne.

Ilość katalizatora, wystarczająca do szybkiego zakończenia reakcji, wynosi 1–20% molowych.

Reakcję alkilowania prowadzi się w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do temperatury wrzenia stosowanego rozpuszczalnika, przy czym szczególnie korzystnie reakcja przebiega w temperaturze 60–100°C. Jako rozpuszczalniki korzystnie jest stosować węglowodory aromatyczne lub chlorowcowane węglowodory aromatyczne zwłaszcza toluen i chlorobenzen, węglowodory alifatyczne, mieszaniny węglowodórów alifatycznych lub chlorowane węglowodory alifatyczne.

Można stosować wysokowrzące rozpuszczalniki alifatyczne, takie jak heptan, oktan itp. lub frakcje benzyny o temperaturze wrzenia 80–150°C. Po odpowiedniej optymalizacji warunków reakcji przebiegają one ilościowo w ciągu kilku godzin, a po wydzieleniu i oczyszczeniu produktu wydajności czystych 4-alkoksy-4'-bromodwufenyli wynoszą co najmniej 85%.

Sposób według wynalazku pozwala na znaczne skrócenie czasu reakcji i obniżenie temperatury procesu, a zastosowanie wodnego układu dwufazowego eliminuje konieczność stosowania bezwodnego rozpuszczalnika. Sposobem według wynalazku uzyskuje się praktycznie ilościowe wydajności produktów surowych, a około 90% produktów oczyszczonych.

Przykład I. W kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę umieszcza się 12,5 g (0,05 mola) 4-bromo-4'-hydroksydwufenilu, 7,5 g bromku n-amylu (0,05 mola), 3,2 g bromku cztero-n-butyloamoniowego (0,01 mola), 9 g wodorotlenku potasowego (0,15 mola), 200 ml wody i 30 ml chlorobenzenu. Mieszaninę ogrzewa się w ciągu 3 godzin w temperaturze 80–90°C przy intensywnym mieszaniu. Po zakończeniu reakcji warstwę organiczną oddziela się od warstwy wodnej, przemywa się wodą i suszy bezwodnym siarczanem magnezowym. Analiza za pomocą chromatografii gazowej wykazuje całkowitą przemianę 4-bromo-4'-hydroksydwufenilu w 4-bromo-4'-pentoksydwufenyl. Po usunięciu chlorobenzenu pozostałość krystalizuje się z mieszaniny acetonu i metanolu otrzymując 13,4 g produktu o temperaturze topnienia 131–133°, co stanowi 92% wydajności teoretycznej.

Przykład II. Reakcję prowadzi się identycznie jak w przykładzie I, używając zamiast chlorobenzenu toluen. Po 5 godzinach ogrzewania w temperaturze 70–80°C, postępując identycznie jak w przykładzie I, otrzymuje się 14,2 g 4-bromo-4'-pentoksydwufenilu, co stanowi 85% wydajności teoretycznej.

Przykład III. Używając zamiast bromku amylu 6,85 g bromku n-butyłu (0,05 mola) i postępując analogicznie jak w przykładzie I otrzymuje się 14,3 g 4-bromo-4'-butyloksydwufenilu o temperaturze topnienia 137–138°C z wydajnością 89%.

Przykład IV. Postępując analogicznie jak w przykładzie I, stosując zamiast bromku cztero-n-butyloamoniowego 2,25 g chlorku trójetyloamoniowego (0,01 mola) i ogrzewając mieszaninę reakcyjną w temperaturze 80–90°C w ciągu 12 godzin otrzymuje się 15 g 4-bromo-4'-pentoksydwufenilu z wydajnością 90%.

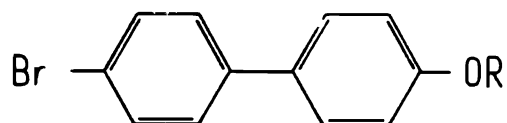
Przykład V. Postępując analogicznie jak w przykładzie I, stosuje się zamiast bromku cztero-butyloamoniowego 2,7 g jodku czteroetyloamoniowego (0,011 mola) i prowadząc reakcję w ciągu 5 godzin w temperaturze 80°C otrzymuje się 14,1 g produktu z wydajnością 85%.

Przykład VI. Postępując analogicznie jak w przykładzie I, stosując jako katalizator 2,8 chlorku cztero-n-butyloamoniowego (0,01 mola) oraz jako czynnik alkilujący 9,7 g bromku n-oktyłu (0,05 mola), po 3 godzinach ogrzewania w temperaturze 85–90°C otrzymuje się 17,9 g 4-bromo-4'-n-oktyloksydwufenilu o temperaturze topnienia 123–124°C z wydajnością 95%.

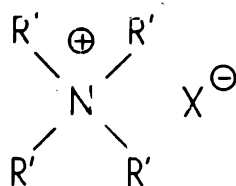
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania 4-alkoksy-4'-bromodwufenyli o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy zawierający jeden lub więcej atomów węgla, przez alkilowanie 4-bromo-4'-hydroksydwufenilu bromkami alkilu, z n a m i e n n y t y m, że reakcję alkilowania prowadzi się w układzie dwufazowym, przy czym jedną fazę stanowi roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego a drugą fazę stanowi roztwór 4-bromo-4'-hydroksydwufenilu i bromku alkilu w rozpuszczalniku organicznym w obecności 1–20% molowych katalizatora będącego czwartorzędową solą amoniową o ogólnym wzorze 2, w którym X oznacza atom chloru, bromu lub jodu, zaś R' oznacza rodnik alkilowy o 1–20 atomach węgla, przy czym podstawniki mogą być jednakowe lub różne.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że rozpuszczalnikiem organicznym jest węglowodór aromatyczny, korzystnie toluen, chlorowany węglowodór aromatyczny, korzystnie chlorobenzen, węglowodór alifatyczny, mieszaniny węglowodorów alifatycznych, korzystnie frakcje benzyny o temperaturze wrzenia 80–150°C lub chlorowane węglowodory alifatyczne.



Wzór 1



Wzór 2