

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

62052

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 08.X.1966 (P 116 793)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 31.I.1971

Kl. 12 o, 10

MKP C 07 c, 49/82

UKD

Współtwórcy wynalazku: Edyta Boboli, Longin Małaśnicki, Mieczysław Kowalski

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania orto-hydroksy-para-alkoksybenzofenonów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania orto-hydroksy-para-alkoksybenzofenonów o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym X oznacza atom wodoru lub grupę wodorotlenową, R₁ rodnik alkilowy zawierający 1-18 atomów węgla, a Y atom wodoru lub grupę alkoksylową o rodniku alkilowym takim samym jak w R₁.

Znane są dwa sposoby otrzymywania orto-hydroksy-para-alkoksybenzofenonów. Pierwszy, polegający na częściowym dealkilowaniu alkoksybenzofenonów, otrzymanych w reakcji Friedela-Craftsa jednym ze znanych sposobów — znalazł zastosowanie głównie w syntezie niższych pochodnych orto-hydroksy-para-alkoksybenzofenonów, zwłaszcza najprostszych z grupą metoksylową, a okazał się nieprzydatny do wytwarzania wyższych pochodnych, zawierających w rodniku alkilowym więcej niż 7 atomów węgla, głównie ze względu na trudności techniczne i niską wydajność. Drugi — będący odmianą reakcji Williamsona — polega na O-alkilowaniu hydroksy-benzofenonów za pomocą siarczanów alkilowych lub jodków i bromków alkilowych we wrzącym acetonie lub ketonie metyloetylowym wobec węglanów metali alkalicznych lub etanolowowodnym roztworze wodorotlenku sodowego. Stosowanie jodków i bromków alkilowych w produkcji przemysłowej z uwagi na ich wysoką cenę jest jednak ograniczane tylko do przypadków koniecznych, a ponadto sposób ten jest nieprzydatny do wytwarzania wyższych orto-hydroksy-para-alkoksy-

2

benzofenonów zawierających 8-18 atomów węgla w rodniku alkilowym.

Sposobem według wynalazku można otrzymać orto-hydroksy-para-alkoksybenzofenony o wysokiej czystości, ze stosunkowo dużą wydajnością, w sposób prosty za pomocą estrów alkilowych o 1-18 atomach węgla kwasów tolueno- lub benzenosulfonowych, jako łatwych do otrzymania i wyjątkowo aktywnych środków alkilujących. O-alkilowanie 5 10 dwu-trój- i czterohydroksybenzofenonów wyżej wymienionymi estrami prowadzi się w środowisku alkanonów, cykloalkanonów, korzystnie w acetonie, metyloetyloketonie, cykloheksanonie, wobec węglanów metali alkalicznych, jak węglan sodowy lub 15 potasowy, w temperaturze 70-100°C w ciągu 5 - 10 godzin.

Stosowane do alkilowania estry otrzymano w znany sposób na drodze reakcji alkoholi pierwszorzędowych z chloorkami p-tolueno- lub benzeno-sulfonylu, wobec około 45% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego.

Orto-hydroksy-para-alkoksy benzofenony są znane i stosowane jako stabilizatory świetlne, zabezpieczające tworzywa i włókna syntetyczne przed destrukcyjnym działaniem światła.

Przykład I. 21,4 g (0,1 mola) 2,4-dwuhydroksybenzofenonu, 19 g (0,11 mola) benzenosulfonianu metylowego, 12,7 g (0,12 mola) bezwodnego węglanu potasowego w 6-krotnej ilości cykloheksanonu jako

środowiska reakcji ogrzewa się mieszając w ciągu 5 godzin w temperaturze 95–100°C.

Ochłodzoną masę preakcyjną sączy się, z przesączu odpędza rozpuszczalnik pod ciśnieniem zmniejszonym, a pozostałość krystalizuje z alkoholu metylowego lub izopropylowego. Otrzymuje się 2-hydroksy-4-metoksybenzofenon barwy białej o temperaturze topnienia 62,4 – 63°, z wydajnością około 90%.

Przykład II. 21,4 g (0,1 mola) 2,4-dwuhydroksybenzofenonu, 25,1 g (0,11 mola) p-toluenosulfonianu n-butyłowego, 12,7 g (0,12 mola) węglanu sodowego ogrzewa się w ciągu 9 godzin w 4-krotnej ilości cykloheksanonu, w temperaturze 70–75°. Postępując dalej, jak w przykładzie I, po przekrystalizowaniu z alkoholu etylowego otrzymuje się 2-hydroksy-4-n-butoksybenzofenon barwy kremowej o temperaturze topnienia 47,2 – 48,4°, z wydajnością około 70%.

Przykład III. 159,2 g (0,743 mola) 2,4-dwuhydroksybenzofenonu, 223,6 g (0,827 mola) benzenosulfonianu n-oktyłowego i 126,2 g (0,9 mola) węglanu potasowego ogrzewa się w 4-krotnej ilości cykloheksanonu w ciągu 6 godzin w temperaturze 95–100°. Postępując dalej, jak w przykładzie I, otrzymuje się 2-hydroksy-4-n-oktoksybenzofenon barwy białej z odcieniem zielonkawożółtym o temperaturze topnienia 47,5 – 49°, z wydajnością około 85%.

Przykład IV. 21,4 g (0,1 mola) 2,4-dwuhydroksybenzofenonu, 37,5 g (0,11 mola) p-toluenosulfonianu n-dodecyłowego, 16,8 g (0,12 mola) węglanu potasowego ogrzewa się w 6-krotnej ilości metyloetyloketonu w ciągu 8 godzin, w temperaturze 70 – 75°. Postępując dalej, jak w przykładzie I, otrzymuje się po przekrystalizowaniu z alkoholu etylowego lub metylowego 2-hydroksy-4-n-dodecyloksybenzofenon o odcieniu zielonkawożółtym, o temperaturze topnienia 40,2 – 41,4°, z wydajnością około 62%.

Przykład V. 21,4 g (0,1 mola) 2,4-dwuhydroksybenzofenonu, 39 g (0,11 mola) benzenosulfonianu tetradeceyłowego, 16,8 g (0,12 mola) węglanu potasowego ogrzewa się w 7-krotnej ilości cykloheksanonu w ciągu 7 godzin w temperaturze 95–100°. Postępując dalej, jak w przykładzie I, otrzymuje się 2-hydroksy-4-n-tetradeceyloksybenzofenon barwy białej o temperaturze topnienia 43,6 – 45°, z wydajnością około 67%.

Przykład VI. 21,4 g (0,1 mola) 2,4-dwuhydroksybenzofenonu, 42 g (0,11 mola) benzenosulfonianu n-heksadecyłowego, 16,8 g (0,12 mola) węglanu potasowego ogrzewa się w 7-krotnej ilości cykloheksanonu w ciągu 8 godzin w temperaturze 95 – 100°. Postępując dalej, jak w przykładzie I, otrzymuje się 2-hydroksy-4-n-heksadecyloksybenzofenon, barwy białej, o temperaturze topnienia 44 – 46°, z wydajnością około 60%.

Przykład VII. 23 g (0,1 mola) 2,2',4-trójhdroksybenzofenonu, 25,2 g (0,11 mola) p-toluenosulfonianu n-butyłowego, 16,8 g (0,12 mola) węglanu potasowego ogrzewa się mieszając w 4-krotnej ilości

cykloheksanonu będącego środowiskiem reakcji w ciągu 6 godzin, w temperaturze 95–100°. Postępując dalej, jak w przykładzie I, po krystalizacji z alkoholu metylowego lub etylowego, otrzymuje się 2,2'-dwuhydroksy-4-n-butoksybenzofenon barwy jasnożółtej o temperaturze topnienia 50–51,2°, z wydajnością około 60%.

Przykład VIII. 23 g (0,1 mola) 2,2',4-trójhdroksybenzofenonu, 29,7 g (0,11 mola) benzenosulfonianu n-oktyłowego, 16,8 g (0,12 mola) węglanu potasowego ogrzewa się mieszając w 6-krotnej ilości cykloheksanonu w ciągu 6 godzin, w temperaturze 95–100°. Postępując dalej, jak w przykładzie I, otrzymuje się 2,2'-dwuhydroksy-4-n-oktoksybenzofenon barwy jasnożółtej, o temperaturze topnienia 90 – 90,6°, z wydajnością około 65%.

Przykład IX. 23 g (0,1 mola) 2,2',4-trójhdroksybenzofenonu, w 35,9 g (0,11 mola) benzenosulfonianu n-dodecyłowego, 16,8 g (0,12 mola) węglanu potasowego ogrzewa się mieszając w 8-krotnej ilości cykloheksanonu w ciągu 7 godzin w temperaturze 95–100°. Postępując dalej, jak w przykładzie I, otrzymuje się 2,2'-dwuhydroksy-4-n-dodecyloksybenzofenon barwy żółtej, o temperaturze topnienia 75–77,2°, z wydajnością około 65%.

Przykład X. 23 g (0,1 mola) 2,2',4-trójhdroksybenzofenonu, 49,4 g (0,11 mola) benzenosulfonianu n-oktadecyłowego, 16,8 g (0,12 mola) węglanu potasowego ogrzewa się mieszając w 8-krotnej ilości cykloheksanonu w ciągu 5 godzin w temperaturze 95–100°. Postępując dalej, jak w przykładzie I, otrzymuje się 2,2'-dwuhydroksy-4-n-oktadecyloksybenzofenon barwy jasnożółtej, o temperaturze topnienia 87,2 – 88°, z wydajnością około 60%.

Przykład XI. 24,6 g (0,1 mola) 2,2',4,4'-czterohydroksybenzofenonu, 47,2 g (0,22 mola) benzenosulfonianu n-butyłowego, 33,6 g (0,24 mola) węglanu potasowego ogrzewa się w ciągu 7 godzin, mieszając w 8-krotnej ilości cykloheksanonu, w temperaturze 95 – 100°. Postępując dalej, jak w przykładzie I, otrzymuje się 2,2'-dwuhydroksy-4,4'-dwubutoksybenzofenon barwy zielonkawożółtej, o temperaturze topnienia 56,4 – 57,6°, z wydajnością około 75%.

Przykład XII. 24,6 g (0,1 mola) 2,2',4,4'-czterohydroksybenzofenonu, 59,5 g (0,22 mola) benzenosulfonianu n-oktyłowego, 33,6 g (0,24 mola) węglanu potasowego ogrzewa się w ciągu 8 godzin mieszając w 8-krotnej ilości cykloheksanonu w temperaturze 95–100°. Postępując dalej, jak w przykładzie I, otrzymuje się 2,2'-dwuhydroksy-4,4'-dwuoktoksybenzofenon barwy jasnożółtej o temperaturze topnienia 64 – 65,2°, z wydajnością około 70%.

Przykład XIII. 24,6 g (0,1 mola) 2,2',4,4'-czterohydroksybenzofenonu, 71,6 g (0,22 mola) benzenosulfonianu n-dodecyłowego, 33,6 g (0,24 mola) węglanu potasowego ogrzewa się mieszając w 8-krotnej ilości cykloheksanonu w ciągu 7 godzin w temperaturze 95 – 100°. Postępując dalej, jak w przykładzie I, otrzymuje się 2,2'-dwuhydroksy-4,4'-dwudodecyloksybenzofenon barwy żółtej o temperaturze topnienia 63–65°, z wydajnością około 65%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania orto-hydroksy-para-alkoksybenzofenonów o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym X oznacza atom wodoru lub grupę wodorotlenową, R₁ rodnik alkilowy, zawierający 1-18 atomów węgla, a Y atom wodoru lub grupę alkoksylową o rodniku alkilowym takim samym jak w R₁, na drodze O-alkilowania dwu-

trój- i czterohydroksybenzofenonów, **znamienny** tym, że reakcję prowadzi się przy użyciu, jako środków alkilujących, estrów alkilowych o 1-18 atomach węgla kwasów benzeno- lub p-toleno-
5 -sulfonowych w środowisku alkanonów lub cykloalkanonów, korzystnie w acetonie, metyloetyloketonie i cykloheksanonie, wobec węglanów metali alkalicznych, jak węglan sodowy lub potasowy, w temperaturze 70 - 100°C w ciągu 5-10 godzin.

