

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

295 415

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1998-334**
(22) Přihlášeno: **04.02.1998**
(30) Právo přednosti: **05.02.1997 EP 1997/97810064**
(40) Zveřejněno: **12.08.1998**
(Věstník č. 08/1998)
(47) Uděleno: **02.06.05**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **17.08.2005**
(Věstník č. 8/2005)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. ?

C 07 C 43/295

C 07 C 49/84

A 01 N 31/16

(73) Majitel patentu:

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.,
Basel, CH

(72) Původce:

Burckhardt Urs dr., Basel, CH
Di Teodoro Armando, Rheinfelden, DE
Hözl Werner, Eschentzwiller, FR
Reinehr Dieter dr., Kandern, DE
Zink Rudolf, Therwil, CH
Sauter Hanspeter, Schopfheim, DE
Gronde Uwe, Rheinfelden, DE

(74) Zástupce:

Ing. Jan Kubát, Přístavní 24, Praha 7, 17000

(54) Název vynálezu:

**Způsob přípravy halogenovaných
hydroxydifenylderivátů**

(57) Anotace:

Způsob přípravy halogenovaných hydroxydifenylderivátů obecného vzorce 1, při němž se v prvním stupni acetyluje halogenovaný derivát benzenu obecného vzorce 4 za vzniku acetylované sloučeniny obecného vzorce 5, která se ve druhém stupni etherifikuje za použití halogenovaného derivátu fenolu obecného vzorce 6 za vzniku etherifikované sloučeniny obecného vzorce 7, ta se ve třetím stupni oxiduje za vzniku oxidované sloučeniny obecného vzorce 8, která se ve čtvrtém stupni hydrolyzuje za vzniku halogenovaného hydroxydifenylderivátu obecného vzorce 1, přičemž se druhý stupeň provádí v přítomnosti silné organické nebo anorganické báze, katalyzátoru na bázi mědi a inertního organického rozpouštědla zvoleného ze skupiny sestávající z toluenu a směsí izomerů xylenu, a symboly R_1 a R_2 představují atom chloru, m má hodnotu 2, a n má hodnotu 1; nebo m a n mají hodnotu 1. Připravené sloučeniny lze použít jako dezinfekční činidla k ochraně organických materiálů proti mikroorganismům.



(11)



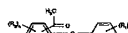
(12)



(13)



(14)



(15)



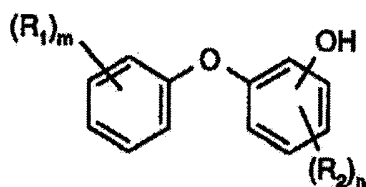
(16)

CZ 295415 B6

Způsob přípravy halogenovaných hydroxydifenylderivátů

Oblast techniky

Vynález se týká přípravy halogenovaných hydroxydifenylderivátů obecného vzorce 1



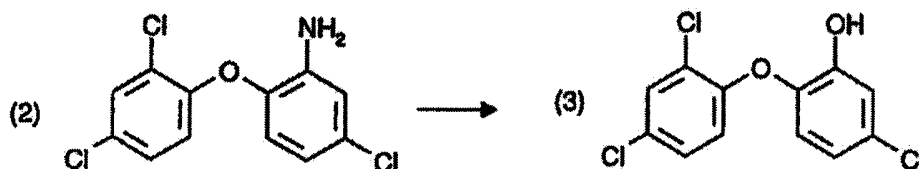
(1),

ve kterém symboly R_1 a R_2 představují atom chloru, m má hodnotu 2, a n má hodnotu 1; nebo m a n mají hodnotu 1. Tyto sloučeniny lze použít jako dezinfekční činidla k ochraně organických materiálů proti mikroorganismům.

Dosavadní stav techniky

Dokument EP-A-384043 popisuje způsob přípravy bromovaných derivátů difenyletherových sloučenin. V rámci tohoto způsobu se substituovaný derivát fenolu podrobí reakci s halogenovanou fenyلكarbonylovou sloučeninou v alkalickém prostředí, přičemž se báze použije s ohledem na derivát fenolu v ekvimolárním množství či v mírném nadbytku.

Příprava halogenovaných hydroxydifenylderivátů, zejména 2-hydroxy-2',4,4'-trichlordifenyletheru (triclosanu; sloučeniny vzorce 3) se obvykle provádí diazotací a následnou hydrolyzou 2-amino-2',4,4'-trichlordifenyletheru (TADE; sloučeniny vzorce 2)

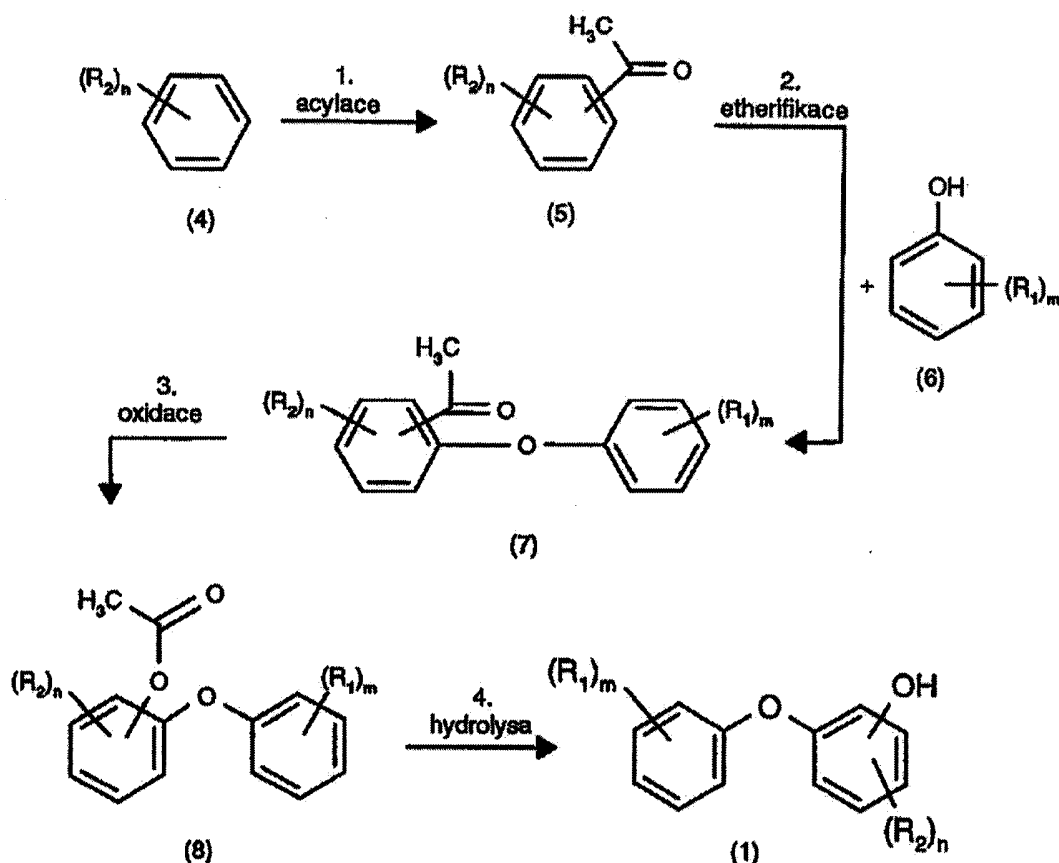


Výtěžek je však při tomto způsobu neuspokojivý, jelikož mohou probíhat různé konkurenční chemické reakce.

Podstata vynálezu

Vynález je tudíž zaměřen na nalezení ekonomického způsobu přípravy halogenhydroxydifenylderivátů, při kterém jsou potlačeny nežádoucí vedlejší reakce.

Tohoto cíle se podle vynálezu dosáhne čtyřstupňovou reakcí, při které se v prvním stupni acetyluje halogenovaný derivát benzenu, ve druhém stupni se tato acetylovaná sloučenina etherifikuje za použití halogenovaného derivátu fenolu, ve třetím stupni se etherifikovaná sloučenina oxiduje a ve čtvrtém stupni se oxidovaná sloučenina hydrolyzuje, podle následujícího reakčního schématu:



přičemž se druhý stupeň provádí v přítomnosti silné organické nebo anorganické báze, katalyzátoru na bázi mědi a inertního organického rozpouštědla zvoleného ze skupiny sestávající z toluenu a směsi izomerů xylenu, a symboly R_1 , R_2 , m a n mají ve výše uvedeném schématu významy definované v případě obecného vzorce 1.

V prvním reakčním stupni (acetylační reakci) se připraví sloučeniny obecného vzorce 5. Obvykle se tato reakce provádí za přítomnosti Lewisovy kyseliny, například halogenidu hliníku, zejména chloridu hlinitého. Lewisova kyselina se zde používá v molárním množství 1 až 3, výhodně 1,25 až 2, vztaženo na halogenovanou sloučeninu obecného vzorce 5. Možným acetylačním činidlem pro tuto reakci je acetylhalogenid, zejména acetylchlorid.

Lewisova kyselina a acetylační činidlo se výhodně používají v ekvimolárních množstvích. Reakce se provádí v rozpouštědlech běžných pro Friedel–Craftsovy reakce, například methylenchloridu nebo ethylenchloridu. Reakční doba tohoto reakčního stupně nehraje důležitou roli a může se pohybovat v širokém rozmezí, například od 1 do 18 hodin.

Ve druhém reakčním stupni se připraví sloučeniny obecného vzorce 7. Etherifikace volné hydroxyskupiny halogenovaného derivátu fenolu obecného vzorce 6 se provádí v alkalickém prostředí za použití silné organické nebo výhodně anorganické báze, například hydroxidu sodného nebo hydroxidu draselného, a za přítomnosti katalyzátoru na bázi mědi a v inertním organickém rozpouštědle zvoleném ze skupiny sestávající z toluenu a směsi izomerů xylenu. Reakční doba tohoto reakčního stupně obvykle činí 1 až 24 hodin, výhodně 2 až 10 hodin. Teplota se pohybuje od 80 do 250 °C, výhodně činí 100 až 170 °C.

Ve třetím reakčním stupni (oxidaci) se připraví sloučeniny obecného vzorce 8. Oxidaci acetyl-derivátu obecného vzorce 7 na sloučeninu obecného vzorce 8 (Baeyer-Villigerovu oxidaci) lze provést za použití různých oxidačních činidel. Vhodnými oxidačními činidly jsou například:

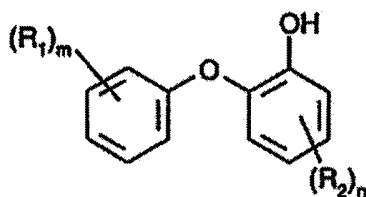
- směs zředěné peroctové kyseliny a acetanhydridu za přítomnosti katalytického množství kyseliny chloristé,
- 5 - m-chlorperbenzoová kyselina (MCPBA) ve vodě,
- diperoxydodekandiová kyselina (DPDDA),
- směs zředěné peroctové kyseliny a acetanhydridu a kyseliny sírové,
- 10 - perbenzoová kyselina (PBA),
- směs natriumborátu a kyseliny trifluoroctové,
- 15 - směs kyseliny mravenčí, peroxidu vodíku, acetanhydridu, oxidu fosforečného a kyseliny octové,
- směs kyseliny octové, peroxidu vodíku, acetanhydridu a oxidu fosforečného,
- 20 - směs $K_2S_2O_8$, kyseliny sírové a směsi vody a methanolu v poměru 1 : 1,
- směs kyseliny octové a draselné soli monoperoxymaleinové kyseliny,
- směs trichlormethyleny, draselné soli monoperoxymaleinové kyseliny a hydrogensíranu sodného,
- 25 - směs maleinanhydridu, acetanhydridu, peroxidu vodíku a trichlormethanu,
- směs maleinanhydridu, komplexu močoviny a peroxidu vodíku, a kyseliny octové,
- 30 - monoperftalát horečnatý,
- směs acetanhydridu, kyseliny sírové a peroxidu vodíku, nebo
- 35 - směs kyseliny dichloroctové a peroxidu vodíku.

Výhodně se pro oxidaci používá m-chlorperbenzoová kyselina (MCPBA), směs natriumborátu a kyseliny trifluoroctové nebo směsi acetanhydridu a peroxidu vodíku. Pokud je to žádoucí, lze k oxidačnímu činidlu dále přidávat komerčně dostupné smáčedlo. Reakční doba se pohybuje

40 v širokém rozmezí a činí od zhruba 0,5 do zhruba 15 hodin, výhodně 1 až 8 hodin. Reakční teplota se pohybuje od -20 do zhruba 100 °C, výhodně od 0 do zhruba 85 °C.

Následná hydrolýza pro získání požadovaného halogenhydroxydifenyletheru obecného vzorce 1 probíhá kvantitativně v kyselém nebo alkalickém prostředí.

45 Způsob podle vynálezu se výhodně týká přípravy halogenhydroxydifenylderivátů obecného vzorce 9



(9) ,

ve kterém

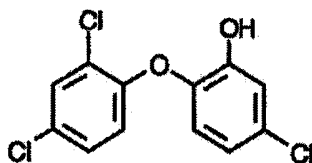
symboly R_1 a R_2 představují atomy chloru,

5

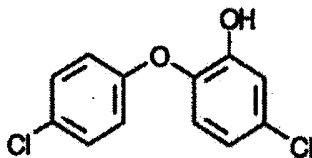
m má hodnotu 2, a

n má hodnotu 1,

10 a obzvláště se jedná o sloučeniny vzorce 10 nebo 11

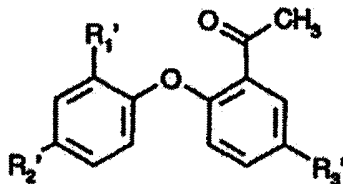


(10) ,



(11) .

15 Některé acetylderiváty vytvořené ve druhém reakčním stupni (Ullmannově kondenzaci) jsou novými sloučeninami. Jedná se zde o sloučeniny obecného vzorce 13



(13) ,

ve kterém

20

symboly R_1' , R_2' a R_3' představují vždy atomy chloru.

25 Halogenované hydroxydifenylderiváty připravené podle vynálezu jsou nerozpustné ve vodě, jsou však rozpustné ve zředěných roztocích hydroxidu sodného a hydroxidu draselného a prakticky ve všech organických rozpouštědlech. Díky těmto vlastnostem z hlediska rozpustnosti je lze velmi mnohostranně použít ke kontrole mikroorganismů, zejména bakterií, a jako dezinfekčních činidel k ochraně organických materiálů a výrobků proti napadení mikroorganismy. Tyto sloučeniny lze tedy aplikovat na uvedené materiály a výrobky v zředěné nebo nezředěné formě, například spolu se smáčedly nebo dispergačními činidly, například jako roztoky s mýdly nebo syntetickými

30 detergenty k dezinfekci a čištění lidské pokožky a rukou, v prostředcích zubní hygieny a jako tuhé výrobky.

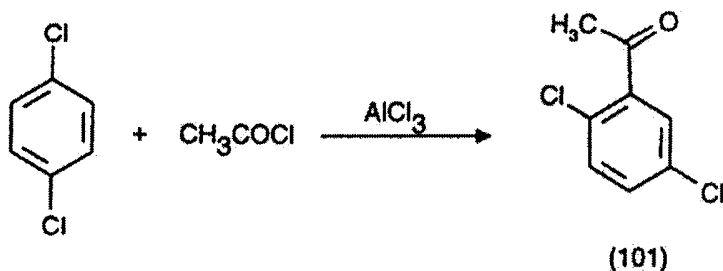
Následující příklady ilustrují vynález, aniž by však jeho rozsah jakkoli omezovaly.

Příklady provedení vynálezu

5 Příklad 1

Příprava 2,5-dichloracetofenonu (první reakční stupeň)

10 Reakční schéma:



147 mg (1,0 mol) p-dichlorbenzenu se zcela roztaví při teplotě 60 °C v zařízení s připojenou
 15 přikapávací nálevkou, míchadlem a chladičem pro var pod zpětným chladičem. K tavenině se
 přidá 120 g (0,9 mol) bezvodého chloridu hlinitého. Ke snadno míchatelné suspenzi se poté při
 teplotě 60 °C v průběhu zhruba 1 hodiny po kapkách přidá 39,3 g (0,5 mol) acetylchloridu, čímž
 se pomalu vytvoří čirý roztok. Po zahřátí na teplotu 110 °C se směs při této teplotě míchá po
 dobu 7 hodin. Po ochlazení na teplotu místnosti se hnědá reakční hmota hydrolyzuje opatrným
 20 dekantováním na směs 200 ml vody a 200 g ledu. Během hydrolyzy se teplota směsi udržuje
 pomocí vnějšího chlazení mezi 30 a 40 °C. Po rozdělení fází se spodní, organická fáze promyje
 400 ml vody a po novém rozdělení fází se podrobí frakční destilaci. Vodná fáze se dále
 nepoužívá.

25 Výtěžek činí 66 g 2,5-dichloracetofenonu (70 % teoretického výtěžku, vztaženo na acetyl-
 chlorid).

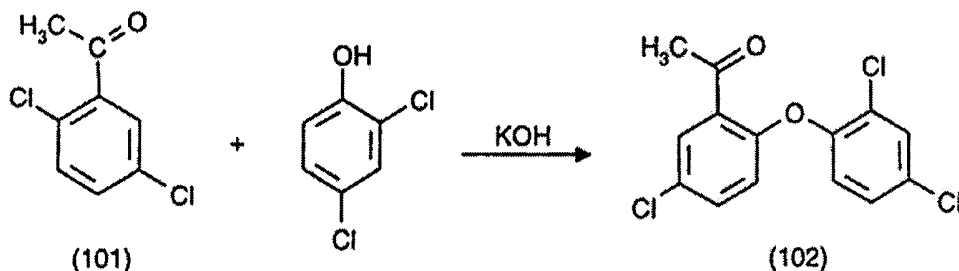
Příklad 2

30

Příprava 1-(5-chlor-2-(2,4-dichlorfenoxy)fenyl)ethanonu (druhý reakční stupeň)

Reakční schéma:

35



163 g 2,4-dichlorfenolu se nejprve smíchá s 22,0 g 85% hydroxidu draselného a 167 ml směsi
 izomerů xylenu. Výsledná směs se zahřívá k varu pod zpětným chladičem a azeotropickou

destilací se odstraňuje voda. Červenohnědý čirý roztok se poté ochladí na teplotu 100 °C, přidá se 189 g 2,5-dichloracetofenonu (sloučeniny vzorce 101) a 0,8 g zásaditého uhličitanu měďnatého, směs se zahřeje na teplotu 140 °C a míchá se při této teplotě po dobu 8 hodin. V průběhu této doby reakční roztok změní barvu na tmavou červenohnědou a vytvoří se bílá sraženina, která se odfiltruje. Po oddestilování převážné části xylenu v mírném vakuu vytvořeném vodní vývěvou se získá frakce o hmotnosti 208 g, která kromě výchozích produktů 2,4-dichlorfenolu a 2,5-dichloracetofenonu dále obsahuje určité množství xylenu (teplota varu 30 – 85 °C za tlaku 66 – 133 Pa). Poté se získá druhá mírně nažloutlá frakce sloučeniny vzorce 102 o hmotnosti 82 g (teplota varu 165 – 175 °C za tlaku 133 Pa), což odpovídá 82 % teoretického výtěžku, vztaženo na použitý hydroxid draselný. Teplota tání činí 91 °C.

Analýza pro $C_{14}H_9Cl_3O_2$ (molekulová hmotnost 315,58):

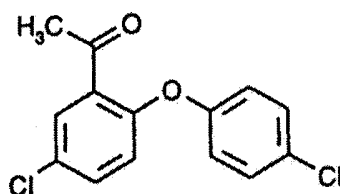
vypočteno: 53,28 % C, 2,87 % H, 33,7 % Cl, 10,14 % O;
nalezeno: 53,31 % C, 2,85 % H, 33,37 % Cl, 10,31 % O.

Příklad 3

Příprava 1-(5-chlor-2-(4-chlorfenoxy)fenyl)ethanonu (druhý reakční stupeň)

Postupuje se jak je popsáno v příkladu 2, místo 163 g dichlorfenolu se však použije 128,6 g 4-chlorfenolu.

Po reakční době 2 hodiny při teplotě 140 °C a následném zpracování jak je popsáno v příkladu 2 se získá hlavní frakce o hmotnosti 91 g (teplota varu 112 °C – 173 °C za tlaku 133 Pa), po získání úvodní frakce o hmotnosti 223 g (teplota varu 30 – 112 °C za tlaku 133 Pa), která kromě výchozího materiálu 2,5-dichloracetofenonu obsahuje více než 80 % reakčního produktu vzorce 103



(103)

který ochlazením tuhne za vzniku bílého prášku o teplotě tání 64 °C.

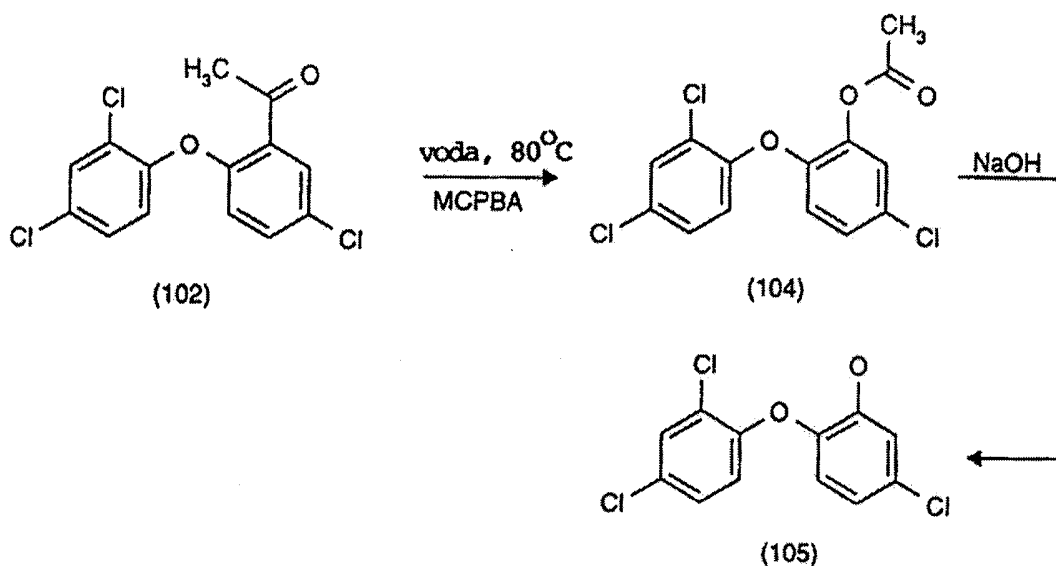
Analýza pro $C_{14}H_{10}Cl_2O_2$ (molekulová hmotnost 281,14):

vypočteno: 59,81 % C, 3,59 % H, 25,22 % Cl, 11,38 % O;
nalezeno: 59,74 % C, 3,48 % H, 25,49 % Cl, 11,29 % O.

Příklad 4

Příprava 5-chlor-2-(2,4-dichlorfenoxy)fenolu Baeyer-Villigerovou oxidací pomocí m-chlorperbenzoové kyseliny (MCPBA) (třetí a čtvrtý reakční stupeň)

Reakční schéma:



5 6,3 g acetylderivátu vzorce 102 se při teplotě 20 °C suspenduje ve 40 ml deionizované vody. Po částech se přidá 9,8 g m-chlorperbenzoové kyseliny (MCPBA) a směs se zahřívá za míchání. Od teploty 52 °C se vytváří pryskyřičná a vodná fáze. Směs se zahřeje na teplotu zhruba 80 °C a tato teplota se udržuje po dobu 6 hodin.

10 Ke směsi se přidá 0,5 g hydrogensířičitanu sodného pro odstranění nadbytku peroxidu. Přidáním 50 ml ethylenchloridu a 4 g 10N hydroxidu sodného se získají dvě čiré fáze. Vodná fáze o pH zhruba 12 se oddělí. Rozpouštědlová fáze se promývá vodou až do dosažení neutrálního pH. Po oddestilování rozpouštědla se získá 5,5 g krystalizující sloučeniny vzorce 104 (intermediárního fenolesteru).

15 Pro provedení hydrolyzy se tento fenolester rozpustí v 50 ml ethylenchloridu a 10 ml 5N roztoku hydroxidu sodného. Výsledný roztok se zahřeje na teplotu 70 – 73 °C, tato teplota se udržuje po dobu 15 minut, poté se za použití kyseliny octové upraví pH na hodnotu zhruba 4 a fáze se rozdělí. Po odstranění rozpouštědel se získá 4,9 g běžově zbarveného surového produktu vzorce 105.

20 Po vyčeření filtrací a překrystalování z petroletheru o teplotě varu 80 – 110 °C se získá čistý produkt ve formě bezbarvých krystalů, o teplotě tání 56 – 57 °C.

25 Příklad 5

Příprava 5-chlor-2-(2,4-dichlorfenoxy)fenolu Baeyer-Villigerovou oxidací pomocí NaBO₃ (třetí a čtvrtý reakční stupeň)

30 6,3 g acetylderivátu vzorce 102 se suspenduje ve 20 ml kyseliny trifluoroctové a k této suspenzi se při teplotě 20 °C přidá 9,3 g tetrahydrátu peroxoboritanu sodného. Směs se zahřeje na teplotu 40 °C a tato teplota se udržuje za důkladného míchání po dobu 90 minut. Po hydrolyze vytvořeného fenolesteru a zpracování, analogicky jako v příkladu 4, se získá 5,4 g surového produktu vzorce 105.

Příklad 6

Příprava 5-chlor-2-(2,4-dichlorfenoxy)fenolu Baeyer-Villigerovou oxidací pomocí acetanhydridu a peroxidu vodíku

5

18 ml acetanhydridu se při teplotě -5°C smíchá s 4,5 ml 98% kyseliny sírové. V průběhu 25 minut se při teplotě -5 až -3°C za velmi intenzivního míchání po kapkách přidá 4,2 ml 30% peroxidu vodíku. K mléčné emulzi se při teplotě -5°C přidá 12,5 ml methylenchloridu, přičemž se vytvoří čirý roztok.

10

Tento roztok se poté při teplotě 0 až -5°C v průběhu 3 minut za velmi intenzivního míchání přidá ke směsi 7,9 g acetylderivátu vzorce 102, 15 ml methylenchloridu, 18 ml 100% kyseliny octové a 13,5 ml 98% kyseliny sírové.

15

Reakční směs má dvě fáze a je tmavá. Teplota reakční směsi se udržuje po dobu 1 hodiny na 0 až 5°C , poté po dobu 4 hodin na 10°C a po dobu 1 hodiny na 15°C . Nakonec se reakce nechá doběhnout po dobu 20 hodin při teplotě 20°C , přičemž intermediárně vytvořený fenolester vzorce 104 je rovněž částečně hydrolyzován na fenolderivát vzorce 105.

20

Po rozložení nadbytečného peroxidu vodíku se oddestiluje methylenchlorid. Pro dokončení hydrolýzy se teplota udržuje po dobu 4 hodin na 100°C . Produkt se izoluje extrakcí methylenchloridem. Po oddestilování rozpouštědla se získá olejovitý zbytek, kterým je 7 g surového produktu vzorce 105. Z něj se běžným vyčištěním získá produkt o teplotě tání $56 - 57^{\circ}\text{C}$.

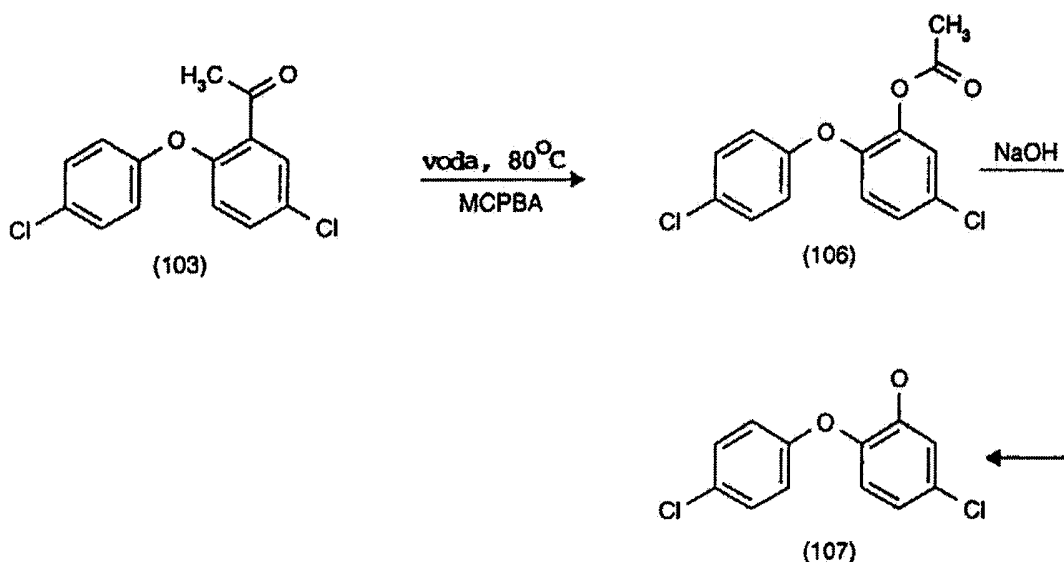
25

Příklad 7

Příprava 5-chlor-2-(4-chlorfenoxy)fenolu (třetí a čtvrtý reakční stupeň)

30

Reakční schéma:



35

14 g acetylderivátu vzorce 103 se při teplotě 20°C za použití smáčedla suspenduje ve 100 ml deionizované vody. Po částech se přidá 29 g 70% 3-chlorperbenzoové kyseliny (MCPBA) a směs se zahřívá za míchání. Od teploty 52°C se vytváří pryskyřičná a vodná fáze. Směs se zahřeje na teplotu zhruba 80°C a tato teplota se udržuje po dobu 7 hodin.

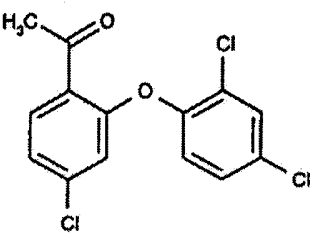
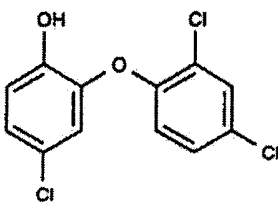
5 Ke směsi se přidá 0,5 g hydrogensířičitanu sodného pro odstranění nadbytku peroxidu. Přidáním 50 ml směsi izomerů xylenu a 9 g 10N hydroxidu sodného se získají dvě čiré fáze. Vodná fáze o pH zhruba 12 se oddělí. Rozpouštědlová fáze obsahující sloučeninu vzorce 106 se promývá

10 Pro provedení hydrolýzy esteru se ke xylenevé fázi přidá 24 g 10% hydroxidu sodného a výsledná směs se za míchání zahřívá pod zpětným chladičem na teplotu zhruba 95 °C po dobu 5 hodin. Xylenevá fáze se poté oddělí a pH světle hnědé vodné fáze se za použití 4 g 34% kyseliny chlorovodíkové při teplotě 25 °C upraví na hodnotu zhruba 3. Během toho se vysráží produkt v pískové, béžově zbarvené formě a po filtraci za podtlaku jej lze na filtru důkladně promýt vodou. Po vysušení se získá 5 g surového produktu vzorce 107 o teplotě tání 73 – 74 °C.

15 Po překrystalování z petroletheru o teplotě varu 80 až 110 °C se získá čistá látka ve formě bezbarvých krystalů, o teplotě tání 74 – 74,5 °C.

Příklady 8 – 14

20 Analogickým postupem přípravy jako je popsán výše lze získat následující sloučeniny:

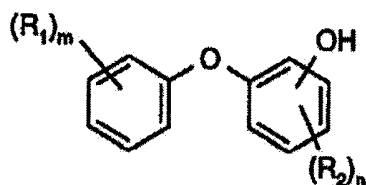
příklad	acetylderivát	výsledný produkt
8		

příklad	acetylderivát	výsledný produkt
9		
10		
11		
12		
13		
14		

PATENTOVÉ NÁROKY

5

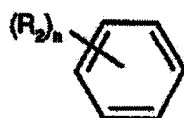
1. Způsob přípravy halogenovaných hydroxydifenylderivátů obecného vzorce 1



(1),

10

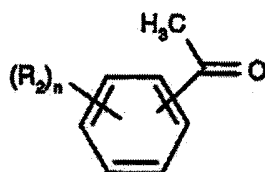
při němž se v prvním stupni acetyluje halogenovaný derivát benzenu obecného vzorce 4



(4)

za vzniku acetylované sloučeniny obecného vzorce 5

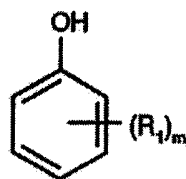
15



(5),

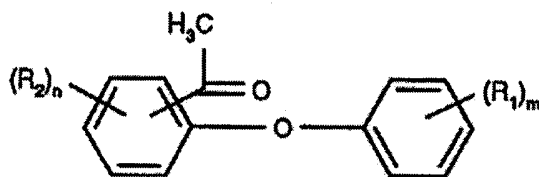
ve druhém stupni se acetylovaná sloučenina obecného vzorce 5 etherifikuje za použití halogenovaného derivátu fenolu obecného vzorce 6

20



(6)

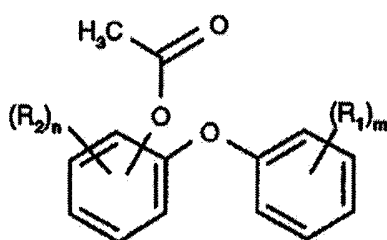
za vzniku etherifikované sloučeniny obecného vzorce 7



(7),

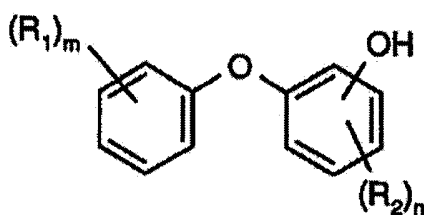
25

ve třetím stupni se etherifikovaná sloučenina obecného vzorce 7 oxiduje za vzniku oxidované sloučeniny obecného vzorce 8



(8) a

5 ve čtvrtém stupni se oxidovaná sloučenina obecného vzorce 8 hydrolyzuje za vzniku halogenovaného hydroxydifenylderivátu obecného vzorce 1



(1),

10 **vyznačující se tím**, že se druhý stupeň provádí v přítomnosti silné organické nebo anorganické báze, katalyzátoru na bázi mědi a inertního organického rozpouštědla zvoleného ze skupiny sestávající z toluenu a směsí izomerů xylenu, a

symboly R_1 a R_2 představují atom chloru,

15 m má hodnotu 2, a

n má hodnotu 1; nebo

m a n mají hodnotu 1.

20

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se acetylační reakce, tedy první stupeň, provádí za přítomnosti Lewisovy kyseliny.

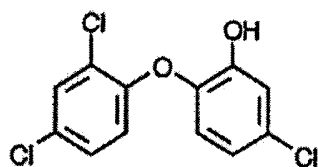
25 **3.** Způsob podle libovolného z nároků 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že se pro acetylační reakci použije acetylhalogenid, výhodně acetylchlorid.

4. Způsob podle libovolného z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že se oxidace provádí za přítomnosti *m*-chlorperbenzoové kyseliny.

30

5. Způsob podle libovolného z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že se oxidace provádí za přítomnosti směsi natriumborátu a kyseliny trifluoroctové.

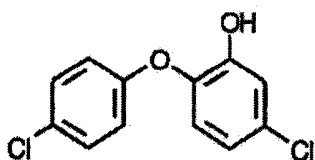
35 **6.** Způsob podle libovolného z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že se za použití odpovídajících výchozích látek připraví halogenovaný hydroxydifenylderivát vzorce 10



(10) .

7. Způsob podle libovolného z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že se za použití odpovídajících výchozích látek připraví halogenovaný hydroxydifenylderivát vzorce 11

5



(11) .

10

 Konec dokumentu
