

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246584 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **443149**

(22) Data zgłoszenia: **2022.12.13**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.06.17 BUP 25/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.02.10 WUP 06/2025**

(51) MKP:

C07C 323/10 (2006.01)

C07C 323/18 (2006.01)

C07C 323/19 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ,
Lublin, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**MAGDALENA ROGULSKA, Lublin, PL
BOGDAN TARASIUK, Lublin, PL**

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania ditiodialkanoli z układem bifenylu

PL 246584 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ditiodialkanoli z układem bifenyłu, takich jak, bifenylo-4,4'-diyloditiodialkanole, przedstawione wzorem ogólnym 1, gdzie A oznacza: $-(CH_2)_3-$ (propano-1,3-diyl) albo $-(CH_2)_6-$ (heksano-1,6-diyl), albo $-(CH_2)_{10}-$ (dekano-1,10-diyl), albo $-(CH_2)_{11}-$ (undekano-1,11-diyl), albo $-(CH_2)_{12}-$ (dodekano-1,12-diyl), albo $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$ (2,2-dimetylopropano-1,3-diyl), albo $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ (etano-1,2-diyloksietano-1,2-diyl), znajdujących szerokie zastosowanie do produkcji polimerów o polepszonych właściwościach wynikających z obecności w ich strukturze atomów siarki, na przykład zwiększonej adhezji do metali, szkła, większej odporności chemicznej i drobnoustrojowej czy też większym współczynnikiem załamania światła w stosunku do ich analogów tlenowych, przydatnych w przemyśle medycznym, optycznym, samochodowym oraz w elektronice. Niektóre z nich, zwłaszcza te o dużej czystości, wykazujące właściwości ciekłych kryształów, służą do otrzymywania ciekłokrystalicznych polimerów, wśród których termotropowe z grupami mezogenicznymi w łańcuchu głównym, stanowią doskonałe półprodukty do otrzymywania włókien i wyrobów formowanych metodą wtryskową, przydatnych w przemyśle lotniczym, samochodowym oraz elektronicznym.

Opisane w literaturze metody syntezy dotyczą analogów tlenowych bifenylo-4,4'-diyloditiodialkanoli, to jest bifenylo-4,4'-diylodioksiodialkanoli zawierających od 2 do 13 grup metylenowych w łańcuchu alifatycznym i opierają się głównie na reakcji bifenylo-4,4'-diolu z odpowiednimi fluorowcoalkanolami, prowadzonej w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak na przykład *N,N*-dimetyloformamid, etanol, butan-1-ol, acetonitryl, butan-2-on czy tetrahydrofuran, w ciągu od 6 do 96 godzin, w obecności wodorotlenków i węglanów litowców. W syntezie 6,6'-(bifenylo-4,4'-diylodioksi)diheksan-1-olu z bifenylo-4,4'-diolu i 6-chloroheksan-1-olu, opisaną w *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2, 6155–6164, jako rozpuszczalnik wykorzystano *N,N*-dimetyloformamid. Reakcję prowadzono z dodatkiem węglanu potasu przez 24 godziny. W podobnych warunkach prowadzona była synteza 6,6'-(bifenylo-4,4'-diylodioksi)diheksan-1-olu przedstawiona w *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 54, 207–218. Jako rozpuszczalnik zastosowano *N,N*-dimetyloformamid z dodatkiem wodorotlenku potasu i węglanu potasu. W syntezie użyto 6-bromoheksan-1-ol i bromek trietylobenzyloamoniowy. Reakcja przebiegała w ciągu 24 godzin. Z kolei w *Angewandte Chemie – International Edition*, 2019, 58, 5332–5337, przedstawiono trwającą 24 godziny syntezę 6,6'-(bifenylo-4,4'-diylodioksi)diheksan-1-olu z bifenylo-4,4'-diolu i 6-chloroheksan-1-olu, w *N,N*-dimetyloformamidzie z wykorzystaniem węglanu potasu i jodku potasu. W metodach opisanych w *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9, 16672–16681 i *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 98, 88–96, ujawniono sposób otrzymywania 6,6'-(bifenylo-4,4'-diylodioksi)diheksan-1-olu, z wykorzystaniem etanolu jako rozpuszczalnika z dodatkiem wody i wodorotlenku potasu. Reakcję prowadzono w ciągu 24 godzin. W *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1989, 170, 185–194, opisano syntezę bifenylo-4,4'-diylodioksiodialkanoli o zawartości 2, 3, 6 i 11 grup metylenowych w łańcuchu alifatycznym z bifenylo-4,4'-diolu z odpowiednimi fluorowcoalkanolami, z udziałem etanolu z wodą w obecności wodorotlenku potasu i jodku potasu, trwające 50 godzin oraz syntezę bifenylo-4,4'-diylodioksiodialkanoli o 4 i 5 grupach metylenowych, odpowiednio z benzoesanu 4-bromobutyli i octanu 5-chloropentyli, wykonywane przez 40 godzin, w roztworze węglanu i jodku potasu w bezwodnym acetonie. Po usunięciu acetonu prowadzono przez 5 godzin zmydlanie benzoesanu i octanu potasu w wodno-etanolowym roztworze wodorotlenku potasu. W etanolowym roztworze wodorotlenku sodu lub potasu prowadzone były również przez 24 i 72 godziny syntezę 6,6'-(bifenylo-4,4'-diylodioksi)diheksan-1-olu, opisane w *Macromolecules*, 1989, 22, 1467–1473; *Macromolecules*, 1994, 27, 2814–2819 oraz *Journal of Molecular Structure*, 2001, 559, 209–217. Opis syntezy 6,6'-(bifenylo-4,4'-diylodioksi)diheksan-1-olu przebiegającej w ciągu 16 godzin, w rozpuszczalniku jakim jest butan-1-ol w obecności wodorotlenku sodu przedstawia publikacja *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 1995, 33, 1523–1536, a w butan-2-onie w obecności węglanu potasu i jodku potasu przebiegającej w ciągu 24 godzin opisuje patent WO 2007/035063. Z kolei zastosowanie w syntezie 6,6'-(bifenylo-4,4'-diylodioksi)diheksan-1-olu tetrahydrofuranu i wodorotlenku sodu ukazuje patent US 10344213 B2. W czasopiśmie *Oriental Journal of Chemistry* 2018, 34, 125–133 opisano metodę syntezy bifenylo-4,4'-diylodioksiodialkanoli zawierających od 2 do 6 grup metylenowych w łańcuchu alifatycznym, polegającą na 20 godzinnej reakcji bifenylo-4,4'-diolu z odpowiednimi fluorowcoalkanolami w etanolowym roztworze wodorotlenku sodu. W opisie patentowym DE4004493A1 podano metodę otrzymywania bifenylo-4,4'-diylodioksiodialkanoli zawierających od 8 do 13 grup metylenowych w łańcuchu alifatycznym z bifenylo-4,4'-diolu i odpowiednich fluorowcoalkanoli w etanolowym roztworze wodorotlenku potasu, przebiegającą w ciągu 16 godzin. Inne metody syntezy bifenylo-4,4'-diylodioksiodialkanoli zawierających 2, 3, 5,

6, 8 i 11 grup metylenowych w łańcuchu alifatycznym z bifenylo-4,4'-diolu z odpowiednimi fluorowcoalkanolami w etanolowym roztworze wodorotlenku sodu, przebiegające przez 24 godziny, przedstawiono w *Macromolecules*, 1993, 26, 4989–4994. W tej publikacji opisano także dwuetapową syntezę 4,4'-(bifenylo-4,4'-diylodioksy)dibutan-1-olu z wykorzystaniem bifenylo-4,4'-diolu, 4-chlorobutan-1-olu i 3,4-dihydro-2H-piranu. Z kolei, w acetonitrylu z dodatkiem węglanu cezu wykonano syntezę 3,3'-(bifenylo-4,4'-diylodioksy)dipropen-1-olu z bifenylo-4,4'-diolu i 3-chloropropen-1-olu trwającą 6 godzin, opisaną w *European Journal of Inorganic Chemistry*; 2001, 479–488, zaś w opisie patentowym US 5032669 ujawniono dwustopniową i długotrwałą syntezę 4,4'-(bifenylo-4,4'-diylodioksy)dibutan-1-olu, a w patencie US 3093680 syntezę 3,3'-(bifenylo-4,4'-diylodioksy)dipropen-1-olu z bifenylo-4,4'-diolu i 3-chloropropen-1-olu w środowisku etanolu sodu i absolutnego etanolu.

Przedstawione, znane metody syntezy dotyczą dioksydialkanoli z układem bifenyłu, wymagają długiego czasu reakcji, zastosowania toksycznych i szkodliwych dla środowiska rozpuszczalników organicznych.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu otrzymywania innego rodzaju dialkanoli z układem bifenyłu – ditiodialkanoli, sposobami eliminującymi przedstawione wyżej niedogodności.

Nieoczekiwanie, po przeprowadzeniu wielu eksperymentów chemicznych, okazało się że możliwa jest nowa synteza ditiodialkanoli z wykorzystaniem bifenylo-4,4'-ditiolu w reakcji kondensacji z fluorowcoalkanolami, w środowisku obojętnego chemicznie i nieszkodliwego dla środowiska rozpuszczalnika, jakim jest woda, w stosunkowo krótkim czasie.

Sposób otrzymywania ditiodialkanoli, takich jak, bifenylo-4,4'-diyloditiodialkanole przedstawione ogólnym wzorem 1, gdzie A oznacza: $-(CH_2)_3-$ (propano-1,3-diyl) albo $-(CH_2)_6-$ (heksano-1,6-diyl), albo $-(CH_2)_{10}-$ (dekano-1,10-diyl), albo $-(CH_2)_{11}-$ (undekano-1,11-diyl), albo $-(CH_2)_{12}-$ (dodekano-1,12-diyl), albo $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$ (2,2-dimetylopropano-1,3-diyl), albo $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ (etano-1,2-diyl) (oksyetano-1,2-diyl), polegający na reakcji kondensacji ditiolu z układem bifenyłu z jednym z fluorowcoalkanoli przedstawionym wzorem ogólnym 3, gdzie A oznacza odpowiednio grupę jak we wzorze 1, a X – fluorowiec: chlor albo brom albo jod, w rozpuszczalniku z dodatkiem wodorotlenku litowca, jodku potasu i czwartorzędowej soli amoniowej jako katalizatorów charakteryzuje się tym, że reagentem bifenylo-4,4'-ditiolu przedstawionym wzorem 2, jest każdorazowo fluorowcoalkanol użyty w ilości 15% nadmiaru wynikającego ze stechiometrii reakcji, przebiegającej w temperaturze 70–110°C, najkorzystniej 95°C i w czasie 15–80 minut, najkorzystniej 40 minut, w rozpuszczalniku jakim jest woda użytym w ilości od 7,00 do 15,13 części wagowych w stosunku do ditiolu, najkorzystniej 8,03 części wagowych, z dodatkiem wodorotlenku sodu albo potasu w ilości od 0,46 do 0,77 części wagowych w stosunku do bifenylo-4,4'-ditiolu, najkorzystniej 0,46, oraz jodku potasu w ilości od 0,06 do 0,07 części wagowych w stosunku do ditiolu i bromku tetrabut-1-yloamoniowego w ilości 0,07 części wagowych w stosunku do ditiolu jako katalizatorów reakcji.

Wynalazek rozwiązuje problem techniczny w postaci opracowania nowego sposobu wytwarzania ditiodialkanoli z układem bifenyłu, takich jak, bifenylo-4,4'-diyloditiodialkanole, w środowisku obojętnego chemicznie i nieszkodliwego dla środowiska rozpuszczalnika, jakim jest woda i w stosunkowo krótkim czasie, znajdujących szerokie zastosowanie w produkcji polimerów przydatnych w przemyśle medycznym, optycznym, samochodowym oraz w elektronice.

Wynalazek uwidoczniono w poniższych przykładach wykonania.

Przykład I

8,72 g bifenylo-4,4'-ditiolu wymieszano z 70 g wody i wprowadzono 4,00 g wodorotlenku sodu, 0,60 g jodku potasu oraz 0,60 g bromku tetrabut-1-yloamoniowego. Po dokładnym wymieszaniu i ogrzaniu do temperatury 70°C, do otrzymanego roztworu wdroplono przy energicznym mieszaniu 8,70 g 3-chloropropan-1-olu. Po całkowitym wprowadzeniu 3-chloropropan-1-olu, mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 95°C przez okres 40 minut intensywnie mieszając. Bezbarwny osad po oziębieniu mieszaniny reakcyjnej odsączono i przemyto starannie wodą, a następnie wysuszono. Otrzymano produkt 3,3'-(bifenylo-4,4'-diyloditio)dipropen-1-ol z wydajnością 95,80%, w postaci bezbarwnego, drobnokrystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia 189,5–190°C. Analiza elementarna dla $C_{18}H_{22}O_2S_2$ (334,50) wykazała następujący skład pierwiastkowy: C – 64,74%, H – 6,59%, S – 19,25%.

Przykład II

4,36 g bifenylo-4,4'-ditiolu wymieszano z 45 g wody i wprowadzono 2,00 g wodorotlenku sodu, 0,30 g jodku potasu oraz 0,30 g bromku tetrabut-1-yloamoniowego. Po dokładnym wymieszaniu i ogrzaniu do temperatury 70°C, do otrzymanego roztworu wdroplono przy energicznym mieszaniu 6,40 g 3-bromopropan-1-olu. Po całkowitym wprowadzeniu 3-bromopropan-1-olu, mieszaninę reakcyjną

ogrzewano w temperaturze 95°C przez okres 30 minut intensywnie mieszając. Bezbarwny osad po oziębieniu mieszaniny reakcyjnej odsączono i przemyto starannie wodą, a następnie wysuszono. Otrzymano produkt 3,3'-(bifenylo-4,4'-diyloditio)dipropen-1-ol z wydajnością 95,00%, w postaci bezbarwnego, drobnokrystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia 189–191,5°C. Analiza elementarna dla $C_{18}H_{22}O_2S_2$ (334,50) wykazała następujący skład pierwiastkowy: C – 64,70%, H – 6,51%.

Przykład III

4,36 g bifenylo-4,4'-ditiolu wymieszano z 40 g wody i wprowadzono 2,00 g wodorotlenku sodu, 0,30 g jodku potasu oraz 0,30 g bromku tetrabut-1-yloamoniowego. Po dokładnym wymieszaniu i ogrzaniu do temperatury 70°C, do otrzymanego roztworu wkroplono przy energicznym mieszaniu 8,56 g 3-jodopropan-1-olu. Po całkowitym wprowadzeniu 3-jodopropan-1-olu, mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 95°C przez okres 30 minut intensywnie mieszając. Bezbarwny osad po oziębieniu mieszaniny reakcyjnej odsączono i przemyto starannie wodą, a następnie wysuszono. Otrzymano produkt 3,3'-(bifenylo-4,4'-diyloditio)dipropen-1-ol z wydajnością 97,50%, w postaci bezbarwnego, drobnokrystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia 188,5–191°C. Analiza elementarna dla $C_{18}H_{22}O_2S_2$ (334,50) wykazała następujący skład pierwiastkowy: C – 64,67%, H – 6,49%.

Przykład IV

8,72 g bifenylo-4,4'-ditiolu wymieszano z 70 g wody i wprowadzono 4,80 g wodorotlenku sodu, 0,50 g jodku potasu oraz 0,60 g bromku tetrabut-1-yloamoniowego. Po dokładnym wymieszaniu i ogrzaniu do temperatury 70°C, do otrzymanego roztworu wkroplono przy energicznym mieszaniu 8,70 g 3-chloropropan-1-olu. Po całkowitym wprowadzeniu 3-chloropropan-1-olu, mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 95°C przez okres 45 minut intensywnie mieszając. Bezbarwny osad po oziębieniu mieszaniny reakcyjnej odsączono i przemyto starannie wodą, a następnie wysuszono. Otrzymano produkt 3,3'-(bifenylo-4,4'-diyloditio)dipropen-1-ol z wydajnością 90,10%, w postaci bezbarwnego, drobnokrystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia 188–191°C. Analiza elementarna dla $C_{18}H_{22}O_2S_2$ (334,50) wykazała następujący skład pierwiastkowy: C – 64,63%, H – 6,71%.

Przykład V

8,72 g bifenylo-4,4'-ditiolu wymieszano z 70 g wody i wprowadzono 4,00 g wodorotlenku sodu, 0,50 g jodku potasu oraz 0,60 g bromku tetrabut-1-yloamoniowego. Po dokładnym wymieszaniu i ogrzaniu do temperatury 70°C, do otrzymanego roztworu wkroplono przy energicznym mieszaniu 12,57 g 6-chloroheksan-1-olu. Po całkowitym wprowadzeniu 6-chloroheksan-1-olu mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 95°C przez okres 40 minut intensywnie mieszając. Bezbarwny osad po oziębieniu mieszaniny reakcyjnej odsączono i przemyto starannie wodą, a następnie wysuszono. Otrzymano produkt 6,6'-(bifenylo-4,4'-diyloditio)diheksan-1-ol z wydajnością 93,50%, w postaci bezbarwnego, drobnokrystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia 172–173,5°C. Analiza elementarna dla $C_{24}H_{34}O_2S_2$ (418,65) wykazała następujący skład pierwiastków: C – 68,80%, H – 8,25%, S – 15,29%.

Przykład VI

4,36 g bifenylo-4,4'-ditiolu wymieszano z 40 g wody i wprowadzono 2,00 g wodorotlenku sodu, 0,25 g jodku potasu oraz 0,30 g bromku tetrabut-1-yloamoniowego. Po dokładnym wymieszaniu i ogrzaniu do temperatury 70°C, do otrzymanego roztworu wkroplono przy energicznym mieszaniu 8,87 g 10-chlorodekan-1-olu. Po całkowitym wprowadzeniu 10-chlorodekan-1-olu mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 90°C przez okres 40 minut intensywnie mieszając. Bezbarwny osad po oziębieniu mieszaniny reakcyjnej odsączono i przemyto starannie wodą, a następnie wysuszono. Otrzymano produkt 10,10'-(bifenylo-4,4'-diyloditio)didekan-1-ol z wydajnością 92,00%, w postaci bezbarwnego, drobnokrystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia 168–169,5°C. Analiza elementarna dla $C_{32}H_{50}O_2S_2$ (530,87) wykazała następujący skład pierwiastkowy: C – 72,37%, H – 9,52%.

Przykład VII

4,36 g bifenylo-4,4'-ditiolu wymieszano z 45 g wody i wprowadzono 2,00 g wodorotlenku sodu, 0,25 g jodku potasu oraz 0,30 g bromku tetrabut-1-yloamoniowego. Po dokładnym wymieszaniu i ogrzaniu do temperatury 70°C, do otrzymanego roztworu wkroplono przy energicznym mieszaniu 11,56 g 10-bromoundekan-1-olu. Po całkowitym wprowadzeniu 10-bromoundekan-1-olu mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 85°C przez okres 30 minut intensywnie mieszając. Bezbarwny osad po oziębieniu mieszaniny reakcyjnej odsączono i przemyto starannie wodą, a następnie wysuszono. Otrzymano produkt 11,11'-(bifenylo-4,4'-diyloditio)diundekan-1-ol z wydajnością 97,20%, w postaci bezbarwnego, drobnokrystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia 157–159,5°C. Analiza elementarna dla $C_{34}H_{54}O_2S_2$ (558,92) wykazała następujący skład pierwiastkowy: C – 73,09%, H – 9,63%.

Przykład VIII

4,36 g bifenylo-4,4'-ditiolu wymieszano z 45 g wody i wprowadzono 2,00 g wodorotlenku sodu, 0,30 g jodku potasu oraz 0,30 g bromku tetrabut-1-yloamoniowego. Po dokładnym wymieszaniu i ogrzaniu do temperatury 70°C, do otrzymanego roztworu wkroplono przy energicznym mieszaniu 10,16 g 12-chlorododekan-1-olu. Po całkowitym wprowadzeniu 12-chlorododekan-1-olu mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 95°C przez okres 45 minut intensywnie mieszając. Bezbarwny osad po oziębieniu mieszaniny reakcyjnej odsączono i przemyto starannie wodą, a następnie wysuszono. Otrzymano produkt 12,12'-(bifenylo-4,4'-diyloditio)didodekan-1-ol z wydajnością 90,50%, w postaci bezbarwnego, drobnokrystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia 160–161,5°C. Analiza elementarna dla $C_{36}H_{58}O_2S_2$ (586,97) wykazała następujący skład pierwiastkowy: C – 73,59%, H – 10,12%.

Przykład IX

4,36 g bifenylo-4,4'-ditiolu wymieszano z 40 g wody i wprowadzono 2,50 g wodorotlenku sodu, 0,30 g jodku potasu oraz 0,30 g bromku tetrabut-1-yloamoniowego. Po dokładnym wymieszaniu i ogrzaniu do temperatury 70°C, do otrzymanego roztworu wkroplono przy energicznym mieszaniu 5,64 g 3-chloro-2,2-dimetylopropan-1-olu. Po całkowitym wprowadzeniu 3-chloro-2,2-dimetylopropan-1-olu mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 95°C przez okres 45 minut intensywnie mieszając. Bezbarwny osad po oziębieniu mieszaniny reakcyjnej odsączono i przemyto starannie wodą, a następnie wysuszono. Otrzymano produkt 3,3'-(bifenylo-4,4'-diyloditio)di-2,2-dimetylopropan-1-ol z wydajnością 89,00%, w postaci bezbarwnego, drobnokrystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia 176–178°C. Analiza elementarna dla $C_{22}H_{30}O_2S_2$ (390,60) wykazała następujący skład pierwiastkowy: C – 67,71%, H – 7,80%.

Przykład X

8,72 g bifenylo-4,4'-ditiolu wymieszano z 61 g wody i wprowadzono 4,50 g wodorotlenku sodu, 0,60 g jodku potasu oraz 0,60 g bromku tetrabut-1-yloamoniowego. Po dokładnym wymieszaniu i ogrzaniu do temperatury 70°C do otrzymanego roztworu wkroplono przy energicznym mieszaniu 11,46 g 2-(2-chloroetoksy)etan-1-olu. Po całkowitym wprowadzeniu 2-(2-chloroetoksy)etan-1-olu mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 95°C przez okres 45 minut intensywnie mieszając. Bezbarwny osad po oziębieniu mieszaniny reakcyjnej odsączono i przemyto starannie wodą, a następnie wysuszono. Otrzymano produkt 2,2'-(bifenylo-4,4'-diyloditio)di-2,2-dimetylopropan-1-ol z wydajnością 90,20%, w postaci bezbarwnego, drobnokrystalicznego osadu o temperaturze topnienia 98,5–100°C. Analiza elementarna dla $C_{20}H_{26}O_2S_2$ (394,54) wykazała następujący skład pierwiastkowy: C – 60,77%, H – 6,71%, S – 16,17%.

Przykład XI

2,18 g bifenylo-4,4'-ditiolu wymieszano z 33 g wody i wprowadzono 1,68 g wodorotlenku potasu, 0,15 g jodku potasu oraz 0,15 g bromku tetrabut-1-yloamoniowego. Po dokładnym wymieszaniu i ogrzaniu do temperatury 70°C, do otrzymanego roztworu wkroplono przy energicznym mieszaniu 7,18 g 12-jodododekan-1-olu. Po całkowitym wprowadzeniu 12-jodododekan-1-olu mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 90°C przez okres 80 minut intensywnie mieszając. Bezbarwny osad po oziębieniu mieszaniny reakcyjnej odsączono i przemyto starannie wodą, a następnie wysuszono. Otrzymano produkt 12,12'-(bifenylo-4,4'-diyloditio)didodekan-1-ol z wydajnością 98,00%, w postaci bezbarwnego, drobnokrystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia 158,5–161°C. Analiza elementarna dla $C_{36}H_{58}O_2S_2$ (586,97) wykazała następujący skład pierwiastkowy: C – 73,50%, H – 10,19%.

Przykład XII

8,72 g bifenylo-4,4'-ditiolu wymieszano z 90 g wody i wprowadzono 4,80 g wodorotlenku sodu, 0,50 g jodku potasu oraz 0,60 g bromku tetrabut-1-yloamoniowego. Po dokładnym wymieszaniu i ogrzaniu do temperatury 70°C do otrzymanego roztworu wkroplono przy energicznym mieszaniu 8,70 g 3-chloropropan-1-olu. Po całkowitym wprowadzeniu 3-chloropropan-1-olu mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 90°C przez okres 60 minut intensywnie mieszając. Bezbarwny osad po oziębieniu mieszaniny reakcyjnej odsączono i przemyto starannie wodą, a następnie wysuszono. Otrzymano produkt 3,3'-(bifenylo-4,4'-diyloditio)dipropan-1-ol z wydajnością 86,00%, w postaci bezbarwnego, drobnokrystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia 188,5–191°C. Analiza elementarna dla $C_{11}H_{22}O_2S_2$ (334,50) wykazała następujący skład pierwiastkowy: C – 64,74%, H – 6,59%, S – 19,25%.

Przykład XIII

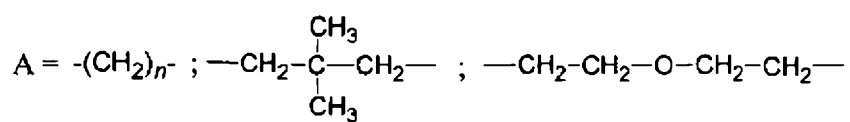
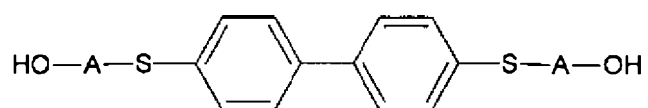
2,18 g bifenylo-4,4'-ditiolu wymieszano z 33 g wody i wprowadzono 1,12 g wodorotlenku potasu, 0,15 g jodku potasu oraz 0,15 g bromku tetrabut-1-yloamoniowego. Po dokładnym wymieszaniu i ogrzaniu do temperatury 70°C, do otrzymanego roztworu wkroplono przy energicznym mieszaniu 2,17 g

3-chloropropan-1-olu. Po całkowitym wprowadzeniu 3-chloropropan-1-olu mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 110°C przez okres 15 minut intensywnie mieszając. Bezbarwny osad po oziębieniu mieszaniny reakcyjnej odsączono i przemyto starannie wodą, a następnie wysuszono. Otrzymano produkt 3,3'-(bifenylo-4,4'-diyloditio)dipropan-1-ol z wydajnością 78,00%, w postaci bezbarwnego, drobnokrystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia 187–190°C. Analiza elementarna dla $C_{18}H_{22}O_2S_2$ (334,50) wykazała następujący skład pierwiastkowy: C – 64,70%, H – 6,69%.

Zastrzeżenia patentowe

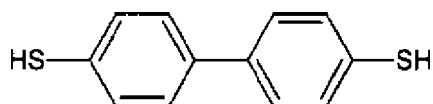
1. Sposób otrzymywania ditiodialkanoli, takich jak, bifenylo-4,4'-diyloditiodialkanole przedstawione ogólnym wzorem 1, gdzie A oznacza: $-(CH_2)_3-$ (propano-1,3-diyl) albo $-(CH_2)_6-$ (heksano-1,6-diyl), albo $-(CH_2)_{10}-$ (dekano-1,10-diyl), albo $-(CH_2)_{11}-$ (undekano-1,11-diyl), albo $-(CH_2)_{12}-$ (dodekano-1,12-diyl), albo $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$ (2,2-dimetylopropano-1,3-diyl), albo $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ (etano-1,2-diyloksyetano-1,2-diyl), polegający na reakcji kondensacji ditiolu z układem bifenyłu z jednym z fluorowcoalkanoli przedstawionym wzorem ogólnym 3, gdzie A oznacza odpowiednio grupę jak we wzorze 1, a X – fluorowiec: chlor albo brom albo jod, w rozpuszczalniku z dodatkiem wodorotlenku litowca, jodku potasu i czwartorzędowej soli amoniowej jako katalizatorów, **znamienny tym**, że reagentem bifenylo-4,4'-ditiolu przedstawionym wzorem 2, jest każdorazowo fluorowcoalkanol użyty w ilości 15% nadmiaru wynikającego ze stechiometrii reakcji, przebiegającej w temperaturze 70–110°C i w czasie 15–80 minut, w rozpuszczalniku jakim jest woda użytym w ilości od 7,00 do 15,13 części wagowych w stosunku do ditiolu, z dodatkiem wodorotlenku sodu albo potasu w ilości od 0,46 do 0,77 części wagowych w stosunku do bifenylo-4,4'-ditiolu, oraz jodku potasu w ilości od 0,06 do 0,07 części wagowych w stosunku do ditiolu i bromku tetrabut-1-yloamoniowego w ilości 0,07 części wagowych w stosunku do ditiolu jako katalizatorów reakcji.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcja przebiega najkorzystniej w temperaturze 95°C i w czasie 40 minut.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że używa się rozpuszczalnik najkorzystniej 8,03 części wagowych w stosunku do ditiolu.
4. Sposób według zastrz. 1, 2 i 3, **znamienny tym**, że każdy z wodorotlenków najkorzystniej używany jest w ilości 0,46 części wagowych w stosunku do bifenylo-4,4'-ditiolu.

Rysunki

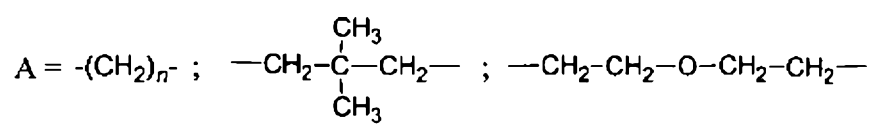
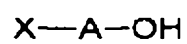


$n = 3, 6, 10, 11$ lub 12

Wzór 1



Wzór 2



$n = 3, 6, 10, 11$ lub 12

$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ lub I

Wzór 3