

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY 105 390

Patent dodatkowy

do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 31.12.77 (P. 203721)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.78

Opis patentowy opublikowano: 27.02.1982



Int. Cl.<sup>2</sup> C07C 147/06

Int. Cl.<sup>3</sup> C07C 147/06

Twórcy wynalazku: Wawrzyniec Podkościelny, Wiesław Rudź

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,  
Lublin (Polska)

## Sposób otrzymywania czystego 4,4'-dwi-(chlorometylo)-dwufenylosulfonu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania 4,4'-dwi-(chlorometylo)-dwufenylosulfonu, przydatnego do wytwarzania związków wielkocząsteczkowych, otrzymywanych przez polikondensację, na przykład z dwufenolami, dwualkoholami i innymi związkami, zawierającymi dwie grupy funkcyjne zdolne do reakcji z chlorometylopochodnymi, a także do otrzymywania dwumerkaptanów, dwuamin, dwualkoli, dwuizocyjanianów i innych pochodnych 4,4'-dwi(metylo)-dwufenylosulfonów.

Dotychczas znany jest tylko jeden sposób otrzymywania 4,4'-dwi-(chlorometylo)-dwufenylosulfonu, opisany w J. Chem. Soc. str. 1609, 1961 r.

W znanym sposobie produktem wyjściowym jest 4,4'-dwumetylodwufenylosulfon, który w reakcji z chlorem siarczku i wobec nadtlenu benzoilu jako katalizatora w środowisku czterochloru węgla, podczas 16 godzin ogrzewania, daje oleisty produkt, przechodzący po kilku tygodniach i po rozcieńczeniu cykloheksanem w stałą masę o temperaturze topnienia 114–118°. Surowy produkt krystalizowany z eteru naftowego, a następnie z metanolu, daje stosunkowo czysty 4,4'-dwi-(chlorometylo)-dwufenylosulfon o temperaturze topnienia 139°. Należy zaznaczyć, że znanym długotrwałym i uciążliwym sposobem otrzymuje się produkt z wydajnością nie przekraczającą 20% i nie chemicznie czysty. W takiej sytuacji 4,4'-dwi-(chlorometylo)-dwufenylosulfon jest bardzo rzadko używany do syntez, ponieważ otrzymanie tego związku jest według znanego sposobu trudne i pracochłonne.

Celem wynalazku jest opracowanie dogodnego sposobu otrzymywania 4,4'-dwi-(chlorometylo)-dwufenylosulfonu na drodze prostej przemiany, z dużą wydajnością i o wysokiej czystości.

Sposób według wynalazku polega na działaniu nadtlenu wodoru na 4,4'-dwi-(chlorometylo)-dwufenylosiarczek w środowisku lodowatego kwasu octowego. Syntezę 4,4'-dwi-(chlorometylo)-dwufenylosulfonu prowadzi się przez rozpuszczenie 4,4'-dwi-(chlorometylo)-dwufenylosiarczku w lodowatym kwasie octowym i do utworzonego roztworu ogrzanego najdogodniej do temperatury 90–100°C wprowadza się przez okres około 20 minut około 30% nadtlenek wodoru. Reakcję utleniania można prowadzić w temperaturze od 25–120°C,

jednak niższa temperatura od 90°C znacznie wydłuża czas reakcji, natomiast wyższa od 120°C stwarza niebezpieczeństwo wybuchu. Po wprowadzeniu nadtlenu wodoru reagującą mieszaninę ogrzewa się jeszcze przez 40 minut, a następnie oziębia do temperatury pokojowej. Wydzielony biały osad odfiltruje się, przemywa wodą, metanolem i suszy na powietrzu. W ten sposób otrzymuje się zupełnie czysty 4,4'-dwu-(chlorometylo)-dwufenylosulfon o temperaturze topnienia 145–146°C i z wydajnością około 83% obliczonej teoretycznie. Wydajność i czystość taką osiągnąć można pod warunkiem przestrzegania prawidłowych proporcji, w których bierze się do reakcji substraty i rozpuszczalnik. Według wynalazku do reakcji bierze się substraty w takim stosunku, że na 1 część wagową 4,4'-dwu-(chlorometylo)-dwufenylosiarczku przypada 0,8–2,5 części wagowych 30% nadtlenu wodoru i 3,5–7 części wagowych lodowatego kwasu octowego. Najlepsze rezultaty osiąga się przy użyciu na 1 część wagową 4,4'-dwu-(chlorometylo)-dwufenylosiarczku 1,2 części wagowych nadtlenu wodoru i 4 części wagowych lodowatego kwasu octowego. Sposób otrzymywania 4,4'-dwu-(chlorometylo)-dwufenylosulfonu jest szczegółowo wyjaśniony na przykładzie.

**Przykład.** W trójszyjnej, okrągłodennej kolbie o pojemności 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz, umieszczono 20 g (0,07 mola) 4,4'-dwu-(chlorometylo)-dwufenylosiarczku i 80 g lodowatego kwasu octowego, po czym ogrzewano na wrzącej łaźni wodnej do uzyskania klarownego roztworu. Następnie wprowadzono porcjami 24 g (0,21 mola) 30% nadtlenu wodoru w czasie 20 minut i kontynuowano ogrzewanie przez dalsze 40 minut w temperaturze 90–100°C. Po oziębieniu mieszaniny poreakcyjnej, wydzielony biały osad odsączono, przemyto niewielką ilością wody, a następnie metanolem i wysuszono na powietrzu. Temperatura topnienia 145–146°C. Wydajność 18,5 g (83%).

Analiza:

Dla wzoru  $C_{14}H_{12}Cl_2O_2S$  (315,23)      Obliczono: 22,49% Cl,

Otrzymano: 22,42% Cl.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania czystego 4,4'-dwu-(chlorometylo)-dwufenylosulfonu, z n a m i e n n y t y m, że do roztworu zawierającego 1 część wagową 4,4'-dwu-(chlorometylo)-dwufenylosiarczku, rozpuszczonego w 3,5–7, korzystnie w 4 częściach wagowych kwasu octowego lodowatego i ogrzanego do temperatury 25–120°C, korzystnie 90–100°C, wprowadza się przez okres około 20 minut nadtlenek wodoru, korzystnie o stężeniu 30%, w ilości 0,8–2,5, zwłaszcza 1,2 części wagowych w stosunku do 4,4'-dwu-(chlorometylo)-dwufenylosiarczku, po czym mieszaninę ogrzewa się przez okres około 40 minut i następnie, po ochłodzeniu, utworzony osad oddziela się w znany sposób, zwłaszcza przez filtrację, przemywa wodą, metanolem i suszy.