



**URZĄD  
PATENTOWY  
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu nr ———

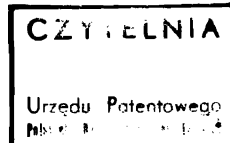
Int. Cl.<sup>4</sup> C07C 37/20  
C07C 39/21

Zgłoszono: 83 12 01 (P. 244890)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 84 10 08

Opis patentowy opublikowano: 1987 03 31



**Twórca wynalazku:** Wojciech Przybył

**Uprawniony z patentu tymczasowego:** Politechnika Łódzka,  
Łódź (Polska)

### Sposób otrzymywania nowego 2,2'-metylenodi-/6-allilo-p-krezolu/

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowego 2,2'-metylenodi-/6-allilo-p-krezolu/ stosowanego jako reaktywny przeciwutleniacz do elastomerów.

Znany jest 2,2'-metylenodi-/6-III-rz-butylo-p-krezol/, stosowany jako przeciwutleniacz do elastomerów, otrzymywany drogą kondensacji 2-III-rz-butylo-p-krezolu z formaldehydem. Związek ten nie przyłącza się chemicznie do gumy, w związku z czym ulega odparowaniu oraz łatwo daje się wyekstrahować z wulkanizatów. Znany związek jest opisany w opisie patentowym St. Zjednoczonych nr 2 538 355.

Sposób otrzymywania nowego 2,2'-metylenodi-/6-allilo-p-krezolu/ według wynalazku polega na tym, że 2-allilo-p-krezol poddaje się reakcji z aldehydem mrówkowym w środowisku alkalicznym, korzystnie wodorotlenku sodowego lub potasowego w temperaturze 90–103°C. Po zakończeniu reakcji zobojętnia się mieszaninę poreakcyjną roztworem kwasu solnego lub siarkowego, po czym drogą krystalizacji z n-heptanu wyodrębnia się 2,2'-metylenodi-/6-allilo-p-krezol/. Otrzymany produkt ma postać białego proszku o temperaturze topnienia 83–84°C. W sposobie według wynalazku na 74 części wagowych 2-allilo-p-krezolu stosuje się 8–16 części wagowych aldehydu mrówkowego oraz 21–30 części wagowych wodorotlenku sodowego lub 29–42 części wagowych wodorotlenku potasowego.

Stwierdzono, że 2,2'-metylenodi-/6-allilo-p-krezol/ otrzymany sposobem według wynalazku wiąże się chemicznie z elastomerami w czasie wulkanizacji i jest aktywnym przeciwutleniaczem, szczególnie dla kauczuku butadienowo-styrenowego.

Sposób według wynalazku wyjaśniają bliżej poniższe przykłady nie ograniczając jego zakresu.

**Przykład I.** W kolbie, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr, chłodnicę zwrotną i wkraplacz, umieszczono roztwór 21 części wagowych wodorotlenku sodowego w 100 częściach wagowych wody oraz 74 części wagowe 2-allilo-p-krezolu. Włączono mieszadło i ogrzano mieszaninę do temperatury 90°C, po czym wkroplono w czasie 30 minut 22,2 części wagowych 36% roztworu formaldehydu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano nadal w czasie 60 minut do temperatury wrzenia 102–103°C, po czym ochłodzono do temperatury pokojowej i dodano 88,5 części wagowych 36% kwasu solnego rozcieńczonego 75 częściami wagowymi wody. Po ostudzeniu zawartości

kolby do temperatury pokojowej zebrano powstały osad, odsączono na sączku i przemyto trzykrotnie wodą, używając każdorazowo 100 części wagowych wody. Po wysuszeniu osad krystalizowano z n-heptanu, używając 4 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika na 1 g surowego produktu. Otrzymano 26,5 części wagowych 2,2'-metylenodi-/6-allilo-p-krezolu/ w postaci białego proszku o temperaturze topnienia 83°C.

**Przykład II.** W kolbie, jak w przykładzie I, umieszczono roztwór 42 części wagowych wodorotlenku potasowego w 100 częściach wagowych wody oraz 74 części wagowe 2-allilo-p-krezolu. Po ogrzaniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury 90°C wkroplono 44,4 części wagowych 36% roztworu formaldehydu w ciągu 30 minut. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w czasie 60 minut do temperatury 102–103°C, a następnie ochłodzono do temperatury pokojowej i dodano 40 części wagowych kwasu siarkowego rozcieńczonego w 100 częściach wagowych wody. Dalej postępowano analogicznie jak w przykładzie I. Otrzymano 21 części wagowych 2,2'-metylenodi-/6-allilo-p-krezolu/ w postaci białego proszku o temperaturze topnienia 83°C.

**Przykład III.** W kolbie, jak w przykładzie I, umieszczono roztwór 30 części wagowych wodorotlenku sodowego w 100 częściach wagowych wody oraz 74 części wagowe 2-allilo-p-krezolu. Po ogrzaniu mieszaniny reakcyjnej do 90°C wkroplono w czasie 90 minut 35 części wagowych 36% roztworu formaldehydu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano nadal w czasie 60 minut do temperatury 102–103°C, a następnie ochłodzono do temperatury pokojowej i dodano 118 części wagowych 36% kwasu solnego rozcieńczonego 100 częściami wagowymi wody. Dalej postępowano analogicznie jak w przykładzie I. Otrzymano 52 części wagowe 2,2'-metylenodi-/6-allilo-p-krezolu/ w postaci białego proszku, o temperaturze topnienia 83,5°C.

**Przykład IV.** W kolbie, jak w przykładzie I, umieszczono roztwór 30 części wagowych wodorotlenku potasowego w 100 częściach wagowych wody oraz 74 części wagowe 2-allilo-p-krezolu. Po ogrzaniu mieszaniny do 90°C wkroplono w czasie 150 minut 37,5 części wagowych 36% roztworu formaldehydu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano nadal w czasie 60 minut do temperatury wrzenia 102–103°C, po czym po ochłodzeniu do temperatury pokojowej dodano 100 części wagowych 36% kwasu solnego rozcieńczonego w 85 częściach wagowych wody. Dalej postępowano analogicznie jak w przykładzie I. Otrzymano 56 części wagowych 2,2'-metylenodi-/6-allilo-p-krezolu/ w postaci białego proszku o temperaturze 84°C.

Dla produktów otrzymanych w przykładach I–IV wykonano analizy jądrowego rezonansu paramagnetycznego (NMR) oraz w podczerwieni. We wszystkich przypadkach uzyskano identyczne wyniki. Interpretacje widm (NMR) przedstawiono w tabeli I, a widm w podczarwieni w tabeli II.

**T a b e l a I.**  
Pasma absorpcyjne w widmie NMR  
2,2'-metylenodi-/6-allilo-p-krezolu/  
(20% roztwór wCCl<sub>4</sub>)

Sygnal	Przesunięcie chemiczne ppm	Powierzchnia względna sygnału	Interpretacja
1	2	3	4
Singlet	2,18	3	protony grup -CH <sub>3</sub> w położeniu para do grupy -OH przy pierścieniu
Dublet	3,25	2	protony grup -CH <sub>2</sub> - związanych z grupą winylową i z pierścieniem
Singlet	3,72	1	protony grup -CH <sub>2</sub> - pomiędzy pierścieniami
Dublet-multiplet	4,79–5,21	2	protony grup =CH <sub>2</sub> znajdujących się przy wiązaniu podwójnym

Multiplet	5,67-6,25	2	protony grupy -CH= w grupie allilowej
Singlet	6,02	2	protony grupy -OH
Dublet	6,61 i 6,79	2	protony atomów wodoru związanych z pierścieniem

T a b e l a II.  
Główne pasma w widmie podczerwieni  
2,2'-metylenodi/6-allilo-p-krezolu/  
\* (tabletki KBr)

Częstotliwość, cm <sup>-1</sup>	Interpretacja
3400	drgania rozciągające O-H
2950	drgania rozciągające C-H
1640	drgania deformacyjne CH=CH <sub>2</sub>
1580 } 1480 }	drgania pierścienia aromatycznego
1450	drgania deformacyjne C-H
1200-1150	drgania rozciągające C-OH
1000 } 920 }	drgania niepłaskie deformacyjnej =CH- związków typu R-CH=CH-
750	drgania deformacyjne -CH pierścienia aromatycznego

Wyniki zawarte w tabeli I i II całkowicie potwierdzają strukturę chemiczną produktu otrzymanego sposobem według wynalazku.

#### Z a s t r z e ż e n i e   p a t e n t o w e

Sposób otrzymywania nowego 2,2'-metylenodi-/6-allilo-p-krezolu/, **znamienny tym**, że 74 części wagowych 2-allilo-p-krezolu poddaje się reakcji z 8-16 częściami wagowymi aldehydu mrówkowego w środowisku alkalicznym, korzystnie w obecności 21-30 części wagowych wodorotlenku sodowego lub 29-42 części wagowych wodorotlenku potasowego, w temperaturze 90-103°C, następnie zubożeniu się mieszaninę poreakcyjną roztworem kwasu solnego lub siarkowego, po czym drogą krystalizacji, korzystnie z n-heptanu wyodrębni się 2,2'-metylenodi-/6-allilo-p-krezol/.