

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

246718
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 147/10

(22) Přihlášeno 06 06 84
(21) {PV 4276-84}

(40) Zveřejněno 17 04 86

(45) Vydáno 15 12 87

(75)

Autor vynálezu

ARIENT JOSEF dr. ing. DrSc., PARDUBICE, DAVIDKOVÁ PAVLA ing.,
RÁBY, DOSTÁL JOSEF ing., HRADEC KRÁLOVÉ

{54} Způsob přípravy 4-benzyloxy-4'-hydroxydifenylsulfonu

1

2

4-Benzyloxy-4'-hydroxydifenylsulfon se připravuje benzylací 4,4'-dihydroxydifenylsulfonu benzylchloridem pomocí ethanolátu nebo methanolátu sodného v roztoku ethanolu nebo methanolu nebo pomocí hydroxidu draselného v methanolu anebo pomocí vodného roztoku hydroxidu draselného nebo sodného. Vznikající směs monobenzylovaného nebo dibenzylovaného 4,4'-dihydroxydifenylsulfonu, event. směs monobenzylovaného a nezreagovaného sulfonu se dělí na základě rozdílné rozpustnosti sulfonů v rozpouštědlech.

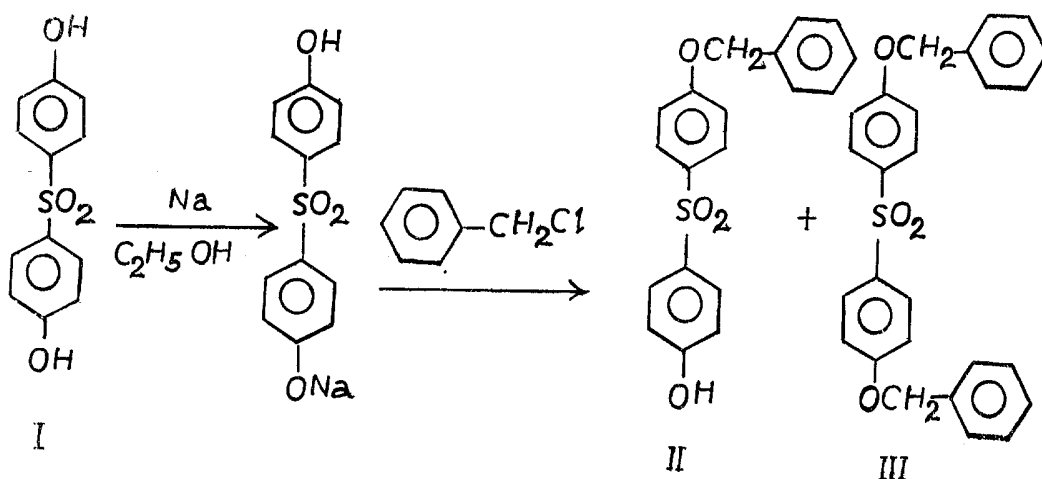
Vynález popisuje způsob přípravy 4-benzyloxy-4'-hydroxydifenylsulfonu benzylací 4,4'-dihydroxydifenylsulfonu benzylaoclo-ridem a způsob jeho izolace z reakční směsi.

Přesto, že 4-benzyloxy-4'-hydroxydifenylsulfon se používá jako meziproduct k přípravě řady žlutých, dvouekvivalentových složek různého typu [NSR číslo 2 841 835, 2 915 025, 1 928 554, franc. pat. 2 010 661], není jeho příprava v dostupné patentové ani vědecké literatuře popsána. Benzylace fenolů se provádí obecně Williamsovou reakcí, benzylací benzylbromidem nebo benzylchloridem v alkalickém prostředí [Organic Synthesis 25. 9. 1945].

Výše uvedené nedostatky nemá způsob přípravy 4-benzyloxy-4'-hydroxydifenylsulfonu benzylací 4,4'-dihydroxydifenylsulfonu benzylchloridem podle vynálezu, jehož pod-

stata spočívá v tom, že se benzylace provádí ethanolátem sodným v ethanolu nebo hydroxidem draselným v methanolu nebo hydroxidem draselným nebo sodným ve vodě při teplotě 80 až 100 °C a izolace 4-benzyloxy-4'-hydroxydifenylsulfonu ze směsi mono- a dibenzylovaného 4,4'-dihydroxydifenylsulfonu se provádí na základě různé rozpustnosti monobenzylovaného a dibenzylovaného derivátu v ethylalkoholu, methylalkoholu nebo acetonitrilu a izolace 4-benzyloxy-4'-hydroxydifenylsulfonu ze směsi monobenzylovaného a nebenzylovaného 4,4'-dihydroxydifenylsulfonu se provádí vypráním nezreagovaného 4,4'-dihydroxydifenylsulfonu horkou vodou.

4-Benzyloxy-4'-hydroxydifenylsulfon se připraví působením benzylchloridu na monosodnou sůl 4,4'-dihydroxydifenylsulfonu (I).



Přípravu monosodné soli 4,4'-dihydroxydifenylsulfonu I jsme prováděli buď působením ethanolátu sodného v bezvodém ethanolu, nebo působením hydroxidu draselného v ethanolu, methanolu nebo ve vodě na 4,4'-dihydroxydifenylsulfon. K alkalickým roztokům se 4,4'-dihydroxydifenylsulfon přidává buď přímo, nebo rozpuštěný v ethylalkoholu, nebo methylalkoholu, anebo odpařením rozpouštědla (ethanolu, methanolu) v dimethylsulfoxidu. Po krátkém míchání nebo ohřátí se k roztoku sodné soli 4,4'-dihydroxydifenylsulfonu I přikape benzylchlorid buď samotný, nebo rozpuštěný v methanolu, ethanolu, nebo dimethylsulfoxidu. Při použití ethanolátu nebo methanolátu sodného v roztoku ethanolu, methanolu nebo dimethylsulfoxidu, nebo roztoku hydroxidu draselného v methanolu, vzniká vždy směs monobenzylovaného a dibenzylovaného 4,4'-dihydroxydifenylsulfonu II a III, v případě použití vodného roztoku hydroxidu draselného vzniká směs monobenzylovaného sulfonu II a výchozího nezreagovaného dihydroxydifenylsulfonu I. V dů-

sledku toho je významný způsob dělení vzniklé směsi sulfonů, vedoucí k 4'-benzyloxy-4'-hydroxydifenylsulfonu II požadované čistoty. V případě vzniku směsi monobenzylovaného a dibenzylovaného sulfonu II a III se provede rozdělení obou produktů na základě jejich zásadně se lišící rozpustnosti v ethanolu, methanolu nebo acetonitrilu. Zatímco monobenzylovaný sulfon II je dobře rozpustný v methanolu, ethanolu a acetonitrilu, dibenzylovaný sulfon III je prakticky v těchto rozpouštědlech nerozpustný. Reakční směs se tudíž ochladí a okyslí, vyloučený dibenzylovaný derivát dihydroxydifenylsulfonu III se odsaje a z filtrátu se ledem vysráží 4-benzyloxy-4'-hydroxydifenylsulfon II. Provádí-li se reakce ve vodně alkalickém prostředí je v reakční směsi přítomen vedle monobenzylovaného sulfonu II i nezreagovaný výchozí 4,4'-dihydroxydifenylsulfon I, a proto se musí okyselená reakční směs nebo konečný produkt vyvařit vodou, čímž se 4,4'-dihydroxydifenylsulfon I převede do roztoku a odstra-

ní se filtrací. Z vodného roztoku se po ochlazení získá nazpět nezreagovaný 4,4'-dihydroxydifenylsulfon, který je možno použít znovu k benzylaci.

Analytické zjištění jednotlivých derivátů sulfonu se provádí chromatografickou analýzou na silikagelové vrstvě upevněné na hliníkové podložce za pomoci roztoku benzenethylacetát v poměru 5:1. Detekce se provádí postřikem alkalického roztoku diazoniové soli.

Příklad 1

1,4 g sodíku (0,06 mol) bylo rozpuštěno ve 400 ml ethanolu a k roztoku bylo přidáno 15 g (0,06 mol) 4,4'-dihydroxydifenylsulfonu rozpuštěného ve 20 ml ethanolu. Po třicetiminutovém zahřátí byl k reakčnímu roztoku přikapán roztok 7,6 ml (8,4 g; 0,06 mol) benzylchloridu v 5 ml ethanolu. Roztok byl zahříván k varu po dobu osmi hodin. Po ukončení reakce byla vzniklá suspenze ochlazená, okyselená koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou na kongo a vyloučený dibenzylhydroxyfenylsulfon III byl odsát. Z filtrátu byl ledem vysrážen 4-benzyloxy-4'-hydroxydifenylsulfon o teplotě tání 165 až 168 °C, ve výtěžku 15,8 g, tj. 75 % teorie. Chromatograficky obsahuje stopy dibenzylderivátu.

Příklad 2

1,4 g sodíku (0,06 mol) bylo rozpuštěno ve 440 ml ethanolu a do roztoku ethanolátu bylo vneseno 15 g 4,4'-dihydroxydifenylsulfonu. Po jednodinovém povaření byl ethylalkohol zcela odpařen a k suchému odparku bylo přidáno 50 ml dimethylsulfoxidu a po převedení sodné soli dihydroxydifenylsulfonu do roztoku bylo k reakčnímu roztoku přikapáno 7,6 ml (0,06 mol) ben-

zylchloridu. Po šestihodinovém zahřívání na 80 °C byl roztok nalit na led a vyloučený produkt byl odsát. Po usušení byl reakční produkt rozmíchán se 400 ml horkého ethanolu a po ochlazení byl filtrát oddělen dibenzylovaný sulfon. Z ethanolického filtrátu byl 4-benzyloxy-4'-hydroxydifenylsulfon vysrážen ledem. Teplota tání preparátu je 166 až 168 °C, výtěžek 14,8 g, tj. 70 % teorie.

Příklad 3

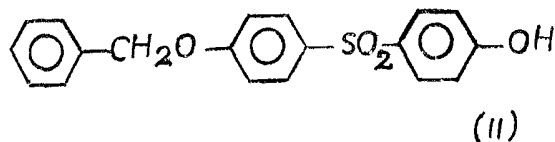
3,4 g hydroxidu draselného (0,06 mol) bylo rozpuštěno v 250 ml methylalkoholu a do roztoku bylo vneseno 15 g 4,4'-dihydroxydifenylsulfonu. K roztoku, vyhřátému k varu, byl přikapáván roztok 7,6 ml (0,06 mol) benzylchloridu ve 20 ml methylalkoholu. Po šestihodinovém zahřívání byla reakce ukončena a výsledný produkt byl získán stejným způsobem jako v příkladu 2, se stejným výtěžkem.

Příklad 4

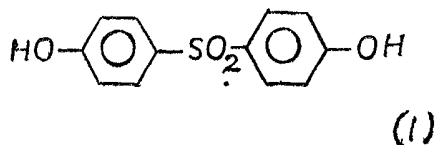
4 g hydroxidu draselného (0,07 mol) bylo rozpuštěno v 850 ml destilované vody a k roztoku bylo přidáno 12,5 g (0,05 mol) 4,4'-dihydroxydifenylsulfonu. Po rozpuštění bylo do roztoku přidáno 12,4 g (11,2 ml) benzylchloridu a suspenzí bylo mícháno šest hodin při 20 °C. Reakce byla ukončena jednodinovým varem. Po ochlazení byl roztok okyselen koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou a vyloučený produkt byl odsát. Teplota tání 150 až 160 °C. Vyloučený produkt byl rozmíchán s horkou vodou, nerozpustný podíl se odsál a na filtru byl znovu promyt horkou vodou. Byl získán chromatograficky čistý 4-benzyloxy-4'-hydroxydibenzylsulfon ve výtěžku 16,5 g, tj. 94 % teorie.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy 4-benzyloxy-4'-hydroxydifenylsulfonu vzorce II



benzylací 4,4'-dihydroxydifenylsulfonu vzorce I



benzylchloridem, vyznačený tím, že benzylace se provádí ethanolátem sodným v ethanolu nebo hydroxidem draselným v methanolu nebo hydroxidem draselným nebo sodným ve vodě při teplotě 80 až 100 °C a izolace 4-benzyloxy-4'-hydroxydifenylsulfonu II ze směsi mono- a dibenzylovaného 4,4'-dihydroxydifenylsulfonu se provádí na základě různé rozpustnosti monobenzylovaného a dibenzylovaného derivátu v ethylalkoholu, methylalkoholu nebo acetonitrilu a izolace 4-benzyloxy-4'-hydroxydifenylsulfonu II ze směsi monobenzylovaného a nebenzylovaného 4,4'-dihydroxydifenylsulfonu se provádí vypráním nezreagovaného 4,4'-dihydroxydifenylsulfonu horkou vodou.