

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246573 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **445350**

(22) Data zgłoszenia: **2023.06.23**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.11.18 BUP 47/2024**

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

(51) MKP:

C07C 323/10 (2006.01)

C07C 323/13 (2006.01)

C07C 321/30 (2006.01)

C07C 43/275 (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 otrzymywania bis(metylenosulfanodiylo)dialkanoli z układem aromatycznym

PL 246573 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania bis(metylenosulfanodiylo)dialkanoli z układem aromatycznym, przedstawionych wzorem ogólnym 1, znajdujących szerokie zastosowanie do wytwarzania materiałów polimerowych o polepszonych właściwościach wynikających z obecności w ich budowie atomów siarki, na przykład zwiększonej adhezji do metali, szkła, większej odporności chemicznej i drobnoustrojowej czy też większym współczynnikiem załamania światła w stosunku do ich odpowiedników tlenowych, przydatnych w przemyśle medycznym, optycznym, samochodowym i elektronicznym.

Opisane w literaturze metody syntezy bis(metylenosulfanodiylo)dialkanoli z układem aromatycznym dotyczą wykorzystania alifatycznych sulfanyloalkanoli i bis(fluorowcometyleno)arenów albo arylo-dimetanotoli i fluorowcoalkanoli.

W opisie patentowym WO2008/101806 przedstawiona jest metoda otrzymywania 2,2'-[1,4-fenylenobis(metylenosulfanodiylo)]dietan-1-olu z soli sodowej 2-sulfanyloetan-1-olu i 1,4-bis(bromometylo)benzenu, prowadzona w środowisku wodnym. Z kolei S. Kumar i współpracownicy w *Tetrahedron Letters*, 1996, 37, 3495–3496 i *Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 2*, 1998, 4, 925–932 ujawnili syntezę 2,2'-[1,4-fenylenobis(metylenosulfanodiylo)]dietan-1-olu przebiegającą z wykorzystaniem 1,4-bis(bromometylo)benzenu, 2-sulfanyloetan-1-olu oraz *N,N*-dimetyloformamidu z dodatkiem węglanu potasu i wodorosiarczanu(VI) tetrabutylamoniowego. Reakcje otrzymywania 2,2'-[1,4-fenylenobis(metylenosulfanodiylo)]dietan-1-olu z użyciem 1,4-bis(chlorometylo)benzenu, prowadzone w bezwodnym etan-1-olu z użyciem metalicznego sodu, czy też wodnego roztworu wodorotlenku sodu, ujawniono w opisach patentowych US4906775 i US5021558. Z kolei w opisie patentowym US3338975 przedstawiono kondensacje bis(chlorometylo)- lub bis(bromometylo)pochodnych benzenu, bifenyłu, difenyloetanu, difenylopropanu, difenyloeteru i difenylosiarczku z sulfanyloalkanolami, takimi jak 2-sulfanyloetan-1-ol, 1-sulfanylopropan-2-ol i 1-sulfanylopropano-2,3-diol, prowadzone w zasadowym środowisku alkoholu. R. Adams i C. S. Marvel (*Div. B* 1941, 80, 1, 3, 6) opisali syntezę 2,2'-[1,4-fenylenobis(metylenosulfanodiylo)]dietan-1-olu z soli sodowej (1,4-fenyleno)dimetanotolu i 2-chloroetan-1-olu w środowisku wodnym, a A. Kultys, W. Podkościelny i W. Majewski (*Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, 2000, 38, 1767–1773) przedstawili syntezę 2,2'-[metylenobis[(1,4-fenyleno)metylenosulfanodiylo]]dietan-1-olu, 3,3'-[metylenobis[(1,4-fenyleno)metylenosulfanodiylo]]dipropan-1-olu i 6,6'-[metylenobis[(1,4-fenyleno)metylenosulfanodiylo]]diheksan-1-olu z [metylenodi(1,4-fenyleno)]dimetanotolu i odpowiednich chloroalkanoli w wodnym roztworze wodorotlenku sodu.

Znane metody syntezy bis(metylenosulfanodiylo)dialkanoli pochodnych węglowodorów aromatycznych wymagają zastosowania toksycznych i szkodliwych dla środowiska oraz bardzo uciążliwych zapachowo substratów tiolowych.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu otrzymywania bis(metylenosulfanodiylo)dialkanoli z układem aromatycznym sposobem eliminującym przedstawione wyżej niedogodności.

Nieoczekiwanie okazało się, że w stosunkowo krótkim czasie, możliwa jest jednoetapowa synteza bis(metylenosulfanodiylo)dialkanoli z układem aromatycznym, niżej opisanym sposobem według wynalazku.

Sposób otrzymywania bis(metylenosulfanodiylo)dialkanoli z układem aromatycznym, przedstawionych wzorem ogólnym 1, polegający na reakcji 1,1'-metylenobis[4-(chlorometylo)benzenu] albo 1,1'--oksybis[4-(chlorometylo)benzenu], albo 1,1'-sulfanodiylobis[4-(chlorometylo)benzenu] przedstawionych wzorem ogólnym 2, każdorazowo z tiomocznikiem, rozpuszczonym w rozpuszczalniku organicznym z dodatkiem jodku potasu jako katalizatora **charakteryzuje się tym**, że do tak utworzonych i pozostających w środowisku reakcji produktów izotiurowniowych dodaje się kolejny reagent, jakim jest fluorowcoalkanol, taki jak, 2-chloroetan-1-ol albo 2-bromoetan-1-ol, albo 3-chloropropan-1-ol, albo 6-chloroheksan-1-ol, albo 12-bromododekan-1-ol, użyty w ilości od 20 do 100% nadmiaru wynikającego ze stechiometrii reakcji, najkorzystniej 50% nadmiaru, z dodatkiem wodorotlenku sodu albo wodorotlenku potasu, albo węglanu potasu, dla zachowania alkalicznego środowiska umożliwiającego przebieg reakcji substytucji nukleofilowej, w ilości od 0,37 do 1,83 części wagowych w stosunku do 4,4'-bis(chlorometylo)arylu, najkorzystniej jeśli używany jest wodorotlenek sodu, w ilości 0,68 części wagowych, a także z dodatkiem bromku tetrabutylamoniowego w ilości 0,07 części wagowych w stosunku do 4,4'-bis(chlorometylo)arylu jako katalizatora reakcji, rozpuszczonych w wodzie, użytej w ilości od 2 do 8 części wagowych w stosunku do 4,4'-bis(chlorometylo)arylu, najkorzystniej 2,8 części wagowych, a cały

proces przebiega w temperaturze 60–100°C, najkorzystniej 90°C i w czasie 25–90 minut, najkorzystniej 60 minut.

Wynalazek rozwiązuje problem techniczny w postaci opracowania nowego sposobu otrzymywania bis(metylenosulfanodiylo)dialkanoli z układem aromatycznym w jednoetapowym, stosunkowo krótkim procesie, przebiegającym w jednym reaktorze, z pominięciem etapu wytwarzania związków tiolowych, toksycznych i szkodliwych dla środowiska o nieprzyjemnym i uciążliwym zapachu oraz silnych właściwościach uczulających.

Wynalazek uwidocznił w poniższych przykładach wykonania.

Przykład I

Podczas mieszania i ogrzewania do temperatury 60°C rozpuszczono 5,30 g 1,1'-metylenobis[4-(chlorometylo)benzenu] w 26,50 g etan-1-olu. Następnie wprowadzono 3,34 g tiomocznika oraz 0,53 g jodku potasu. Reakcję prowadzono w temperaturze 60°C przez okres 90 minut. Następnie podczas intensywnego mieszania porcjami dodano 9,70 g węgla potasu i 0,37 g bromku tetrabut-1-yloamoniowego rozpuszczonych w 42,40 g wody oraz 6,44 g 2-chloroetan-1-olu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 60°C przez okres 90 minut. Następnie całość oziębiono w łaźni lodowej. Wydzielony osad odsączono, przemyto starannie wodą i wysuszono.

Otrzymano 2,2'-{metylenobis[(1,4-fenylene)metylenosulfanodiylo]}dieta-1-ol z wydajnością 70,50%, w postaci bezbarwnego, drobnokrystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia 73–75°C.

Przykład II

Podczas mieszania i ogrzewania do temperatury 65°C rozpuszczono 5,30 g 1,1'-metylenobis[4-(chlorometylo)benzenu] w 45,00 g propan-2-olu. Następnie wprowadzono 3,34 g tiomocznika oraz 0,53 g jodku potasu. Reakcję prowadzono w temperaturze 90°C przez okres 60 minut. Następnie podczas intensywnego mieszania porcjami dodano 4,80 g wodorotlenku sodu i 0,37 g bromku tetrabut-1-yloamoniowego rozpuszczonych w 14,80 g wody oraz 5,67 g 3-chloropropan-1-olu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 90°C przez okres 60 minut. Następnie całość oziębiono w łaźni lodowej. Wydzielony osad odsączono, przemyto starannie wodą i wysuszono.

Otrzymano 3,3'-(metylenobis[(1,4-fenylene)metylenosulfanodiylo]}dipropan-1-ol z wydajnością 92,50%, w postaci bezbarwnego, drobnokrystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia 70–72°C.

Przykład III

Podczas mieszania i ogrzewania do temperatury 65°C rozpuszczono 5,30 g 1,1'-metylenobis[4-(chlorometylo)benzenu] w 45,00 g propan-1-olu. Następnie wprowadzono 3,34 g tiomocznika oraz 0,53 g jodku potasu. Reakcję prowadzono w temperaturze 90°C przez okres 60 minut. Następnie podczas intensywnego mieszania porcjami dodano 1,96 g wodorotlenku sodu i 0,37 g bromku tetrabut-1-yloamoniowego rozpuszczonych w 10,60 g wody oraz 8,20 g 6-chloroheksan-1-olu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 90°C przez okres 60 minut. Następnie całość oziębiono w łaźni lodowej. Wydzielony osad odsączono, przemyto starannie wodą i wysuszono.

Otrzymano 6,6'-(metylenobis[(1,4-fenylene)metylenosulfanodiylo]}diheksan-1-ol z wydajnością 89,00%, w postaci bezbarwnego, drobnokrystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia 65,5–68°C.

Przykład IV

Podczas mieszania i ogrzewania do temperatury 65°C rozpuszczono 5,30 g 1,1'-metylenobis[4-(chlorometylo)benzenu] w 26,50 g dioksanu. Następnie wprowadzono 3,34 g tiomocznika oraz 0,53 g jodku potasu. Reakcję prowadzono w temperaturze 100°C przez okres 25 minut. Następnie podczas intensywnego mieszania porcjami dodano 5,30 g wodorotlenku potasu i 0,37 g bromku tetrabut-1-yloamoniowego rozpuszczonych w 42,40 g wody oraz 10,60 g 12-bromododekan-1-olu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 100°C przez okres 25 minut. Następnie całość oziębiono w łaźni lodowej. Wydzielony osad odsączono i przemyto starannie wodą i wysuszono.

Otrzymano 12,12'-(metylenobis[(1,4-fenylene)metylenosulfanodiylo]}didodekan-1-ol z wydajnością 80,00%, w postaci bezbarwnego, drobnokrystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia 57–59°C.

Przykład V

Podczas mieszania i ogrzewania do temperatury 65°C rozpuszczono 5,34 g 1,1'-oksybis[4-(chlorometylo)benzenu] w 45,40 g propan-1-olu. Następnie wprowadzono 3,34 g tiomocznika oraz 0,53 g jodku potasu. Reakcję prowadzono w temperaturze 90°C przez okres 90 minut. Następnie podczas

intensywnego mieszania porcjami dodano 3,64 g wodorotlenku potasu i 0,37 g bromku tetrabut-1-yloamoniowego rozpuszczonych w 15,00 g wody oraz 9,00 g 2-bromoetan-1-olu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 90°C przez okres 90 minut. Następnie całość oziębiono w łaźni lodowej. Wydzielony osad odsączono i przemyto starannie wodą i wysuszono.

Otrzymano 2,2'-{oksybis[(1,4-fenyleno)metylenosulfanodiylo]}dietan-1-ol z wydajnością 91,00%, w postaci bezbarwnego, drobnokrystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia 68–70°C.

Przykład VI

Podczas mieszania i ogrzewania do temperatury 65°C rozpuszczono 5,34 g 1,1'-oksybis[4-(chlorometylo)benzenu] w 80,10 g propan-1-olu. Następnie wprowadzono 3,34 g tiomocznika oraz 0,53 g jodku potasu. Reakcję prowadzono w temperaturze 90°C przez okres 90 minut. Następnie podczas intensywnego mieszania porcjami dodano 4,80 g wodorotlenku sodu i 0,37 g bromku tetrabut-1-yloamoniowego rozpuszczonych w 10,68 g wody oraz 5,67 g 3-chloropropan-1-olu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 90°C przez okres 90 minut. Następnie całość oziębiono w łaźni lodowej. Wydzielony osad odsączono i przemyto starannie wodą i wysuszono.

Otrzymano 3,3'-{oksybis[(1,4-fenyleno)metylenosulfanodiylo]}dipropan-1-ol z wydajnością 90,20%, w postaci bezbarwnego, drobnokrystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia 57–59°C.

Przykład VII

Podczas mieszania i ogrzewania do temperatury 65°C rozpuszczono 5,34 g 1,1'-oksybis[4-(chlorometylo)benzenu] w 45,50 g propan-1-olu. Następnie wprowadzono 3,34 g tiomocznika oraz 0,53 g jodku potasu. Reakcję prowadzono w temperaturze 90°C przez okres 60 minut. Następnie podczas intensywnego mieszania porcjami dodano 4,80 g wodorotlenku sodu i 0,37 g bromku tetrabut-1-yloamoniowego rozpuszczonych w 42,72 g wody oraz 8,20 g 6-chloroheksan-1-olu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 90°C przez okres 60 minut. Następnie całość oziębiono w łaźni lodowej. Wydzielony osad odsączono i przemyto starannie wodą i wysuszono.

Otrzymano 6,6'-{oksybis[(1,4-fenyleno)metylenosulfanodiylo]}diheksan-1-ol z wydajnością 88,50%, w postaci bezbarwnego, drobnokrystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia 55–57°C.

Przykład VIII

Podczas mieszania i ogrzewania do temperatury 65°C rozpuszczono 5,34 g 1,1'-oksybis[4-(chlorometylo)benzenu] w 45,50 g propan-1-olu. Następnie wprowadzono 3,34 g tiomocznika oraz 0,53 g jodku potasu. Reakcję prowadzono w temperaturze 90°C przez okres 60 minut. Następnie podczas intensywnego mieszania porcjami dodano 4,80 g wodorotlenku sodu i 0,37 g bromku tetrabut-1-yloamoniowego rozpuszczonych w 15,00 g wody oraz 15,92 g 12-bromododekan-1-olu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 90°C przez okres 60 minut. Następnie całość oziębiono w łaźni lodowej. Wydzielony osad odsączono, przemyto starannie wodą i wysuszono.

Otrzymano 12,12'-{oksybis[(1,4-fenyleno)metylenosulfanodiylo]}didodekan-1-ol z wydajnością 89,50%, w postaci bezbarwnego, drobnokrystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia 51–53°C.

Przykład IX

Podczas mieszania i ogrzewania do temperatury 65°C rozpuszczono 5,66 g 1,1'-sulfanodiylobis[4-(chlorometylo)benzenu] w 48,10 g dioksanu. Następnie wprowadzono 3,34 g tiomocznika oraz 0,57 g jodku potasu. Reakcję prowadzono w temperaturze 90°C przez okres 60 minut. Następnie podczas intensywnego mieszania porcjami dodano 3,60 g wodorotlenku sodu i 0,40 g bromku tetrabut-1-yloamoniowego rozpuszczonych w 11,32 g wody oraz 6,79 g 2-chloroetan-1-olu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 90°C przez okres 60 minut. Następnie całość oziębiono w łaźni lodowej. Wydzielony osad odsączono, przemyto starannie wodą i wysuszono.

Otrzymano 2,2'-{sulfanodiylobis[(1,4-fenyleno)metylenosulfanodiylo]}dietan-1-ol z wydajnością 94,50%, w postaci bezbarwnego, drobnokrystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia 89–91°C.

Przykład X

Podczas mieszania i ogrzewania do temperatury 65°C rozpuszczono 5,66 g 1,1'-sulfanodiylobis[4-(chlorometylo)benzenu] w 48,10 g propan-1-olu. Następnie wprowadzono 3,34 g tiomocznika oraz 0,57 g jodku potasu. Reakcję prowadzono w temperaturze 90°C przez okres 60 minut. Następnie podczas intensywnego mieszania porcjami dodano 4,80 g wodorotlenku sodu i 0,37 g bromku tetrabut-1-yloamoniowego rozpuszczonych w 15,80 g wody oraz 5,67 g 3-chloropropan-1-olu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 90°C przez okres 60 minut. Następnie całość oziębiono w łaźni lodowej. Wydzielony osad odsączono i przemyto starannie wodą i wysuszono.

Otrzymano 3,3'-{sulfanodiylobis[(1,4-fenyleno)metylenosulfanodiylo]}dipropan-1-ol z wydajnością 90,00%, w postaci bezbarwnego, drobnokrystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia 73–75°C.

Przykład XI

Podczas mieszania i ogrzewania do temperatury 65°C rozpuszczono 5,66 g 1,1'-sulfanodiylobis[4-(chlorometylo)benzenu] w 48,10 g propan-1-olu. Następnie wprowadzono 3,34 g tiomocznika oraz 0,57 g jodku potasu. Reakcję prowadzono w temperaturze 90°C przez okres 60 minut. Następnie podczas intensywnego mieszania porcjami dodano 3,85 g wodorotlenku sodu i 0,40 g bromku tetrabut-1-yloamoniowego rozpuszczonych w 15,80 g wody oraz 8,20 g 6-chloroheksan-1-olu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 90°C przez okres 60 minut. Następnie całość oziębiono w łaźni lodowej. Wydzielony osad odsączono i przemyto starannie wodą i wysuszono.

Otrzymano 6,6'-{sulfanodiylobis[(1,4-fenyleno)metylenosulfanodiylo]}diheksan-1-ol z wydajnością 89,50%, w postaci bezbarwnego, drobnokrystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia 67–69°C.

Przykład XII

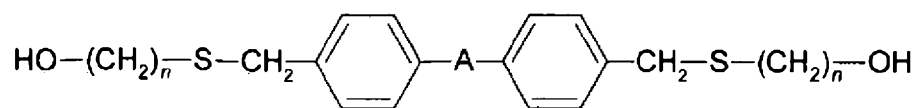
Podczas mieszania i ogrzewania do temperatury 65°C rozpuszczono 5,66 g 1,1'-sulfanodiylobis[4-(chlorometylo)benzenu] w 48,10 g propan-1-olu. Następnie wprowadzono 3,34 g tiomocznika oraz 0,57 g jodku potasu. Reakcję prowadzono w temperaturze 90°C przez okres 60 minut. Następnie podczas intensywnego mieszania porcjami dodano 3,85 g wodorotlenku sodu i 0,40 g bromku tetrabut-1-yloamoniowego rozpuszczonych w 15,80 g wody oraz 15,92 g 12-bromododekan-1-olu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 90°C przez okres 60 minut. Następnie całość oziębiono w łaźni lodowej. Wydzielony osad odsączono, przemyto starannie wodą i wysuszono.

Otrzymano 12,12'-{sulfanodiylobis[(1,4-fenyleno)metylenosulfanodiylo]}didodekan-1-ol z wydajnością 90,50%, w postaci bezbarwnego, drobnokrystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia 60–63°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania bis(metylenosulfanodiylo)dialkanoli z układem aromatycznym, przedstawionych wzorem ogólnym 1, polegający na reakcji 1,1'-metylenobis[4-(chlorometylo)benzenu] albo 1,1'-oksybis[4-(chlorometylo)benzenu], albo 1,1'-sulfanodiylobis[4-(chlorometylo)benzenu] przedstawionych wzorem ogólnym 2, każdorazowo z tiomocznikiem, rozpuszczonym w rozpuszczalniku organicznym z dodatkiem jodku potasu jako katalizatora **znamienny tym**, że do tak utworzonych i pozostających w środowisku reakcji produktów izotiurowniowych dodaje się kolejny reagent, jakim jest fluorowcoalkanol, taki jak 2-chloroetan-1-ol albo 2-bromoetan-1-ol, albo 3-chloropropan-1-ol, albo 6-chloroheksan-1-ol, albo 12-bromododekan-1-ol, użyty w ilości od 20 do 100% nadmiaru wynikającego ze stechiometrii reakcji, z dodatkiem wodorotlenku sodu albo wodorotlenku potasu, albo węglanu potasu, dla zachowania alkalicznego środowiska umożliwiającego przebieg reakcji substytucji nukleofilowej, w ilości od 0,37 do 1,83 części wagowych w stosunku do 4,4'-bis(chlorometylo)arylu, a także z dodatkiem bromku tetrabut-1-yloamoniowego w ilości 0,07 części wagowych w stosunku do 4,4'-bis(chlorometylo)arylu jako katalizatora reakcji, rozpuszczonych w wodzie, użytej w ilości od 2 do 8 części wagowych w stosunku do 4,4'-bis(chlorometylo)arylu, a cały proces przebiega w temperaturze 60–100°C i w czasie 25–90 minut.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że fluorowcoalkanol używa się najkorzystniej w nadmiarze 50%.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że dla zachowania alkalicznego środowiska reakcji najkorzystniej jest jeśli stosuje się wodorotlenek sodu, w ilości 0,68 części wagowych.
4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że rozpuszczalnik organiczny używa się najkorzystniej w ilości 8,5 części wagowych w stosunku do 4,4'-bis(chlorometylo)arylu.
5. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że wody używa się najkorzystniej w ilości 2,8 części wagowych w stosunku do 4,4'-bis(chlorometylo)arylu.
6. Sposób według któregokolwiek z zastrz. 1–6 **znamienny tym**, że reakcja przebiega najkorzystniej w temperaturze 90°C i w czasie 60 minut.

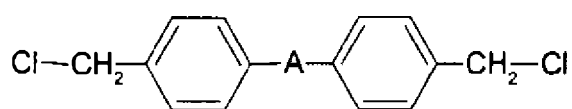
Rysunki



A = CH₂, O lub S

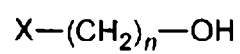
n = 2, 3, 6 lub 12

Wzór 1



A = CH₂, O lub S

Wzór 2



X = Cl lub Br

n = 2, 3, 6 lub 12

Wzór 3