



УКРАЇНА

(19) UA (11) 54682 (13) A

(51) 7 C07C45/63, C07C49/16

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ 1,3-ДИБРОМАЦЕТОНУ

1

(21) 2001128569

(22) 13 12 2001

(24) 17 03 2003

(46) 17 03 2003, Бюл. № 3, 2003 р.

(72) Кутров Геннадій Павлович, Коваленко Наталія
Володимирівна, Кутров Артем Геннадійович(73) Кутров Геннадій Павлович, Коваленко Наталія
Володимирівна, Кутров Артем Геннадійович(57) 1 Спосіб одержання 1,3-дибромацетону, який
включає проведення реакції бромовання ацетону у
розчиннику при молярному співвідношенні аце-
тон бром=0,8-1,0 2,0-2,2 відповідно, в реакційно
інертному розчиннику або їх суміші при темпера-
турі 20-90°C із наступним виділенням продукту
обробкою реакційної суміші розчином сульфату
натрію та наступним розкладанням одержаного
бісульфатного похідного 1,3-дибромацетону

2 Спосіб за п. 1, в якому реакцію проводять у сте-

2

хіометричному співвідношенні реагентів

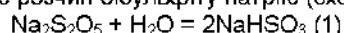
3 Спосіб за п. 1, в якому реакцію проводять в реа-
кційно інертному розчиннику або їх суміші, такому
як естери4 Спосіб за п. 3, в якому реакцію проводять в ети-
лацетаті5 Спосіб за п. 1, в якому реакцію проводять при
температурі від приблизно 30°C до приблизно
50°C6 Спосіб за п. 1, в якому реакційну суміш оброб-
ляють насиченим водним розчином сульфату на-
трію7 Спосіб за п. 1, в якому реакцію проводять у сте-
хіометричному співвідношенні реагентів, в етила-
цетаті, при температурі від приблизно 30°C до
приблизно 50°C, а реакційну суміш обробляють
насиченим водним розчином сульфату натрію

Даний винахід відноситься до галузі органічної
хімії, зокрема галогензаміщених кетонів, а саме,
до покращеного способу одержання 1,3-
дибромацетону, який знаходить застосування у
синтезі анальгетичних та протизапальних препа-
ратів

В журналі Arkiv for Kemi, 1963, В 21, № 46, Р
503 - 512 розкрито спосіб одержання 1,3-
дибромацетону, який полягає в тому, що про-
водять бромовання ацетону бромом при молярному
співвідношенні бром ацетон = 2 1, в 48% водному
розчині НВг при охолодженні та продукт виділяють
фракційною вакуумною перегонкою. Вихід 1,3-
дибромацетону складає 45%. Проте цей спосіб
має суттєві недоліки, зокрема, низький вихід ці-
льового продукту, складність та велика тривалість
стадії виділення цільового продукту, виділення в
процесі синтезу газоподібного бромоводню, який є
шкідливим для навколишнього середовища та
викликає швидку корозію устаткування

Найбільш близьким до винаходу за сукупністю
ознак є спосіб одержання 1,3-дибромацетону, опи-
саний в авторському свідоцтві SU № 1567568 А1,
С 07 С 45/63, 30 05 90, який полягає в тому, що
проводять бромовання ацетону бромом при моля-

рному співвідношенню бром ацетон = 2 1, в ети-
лацетаті при 30 - 45°C та продукт виділяють обро-
бкою реакційної суміші насиченим розчином
бісульфату натрію (NaHSO₃) із наступним розкла-
данням одержаного бісульфатного похідного 1,3-
дибромацетону. Однак даний спосіб має ряд не-
доліків, зокрема, додаткову стадію видалення
надлишку бромоводню (який є шкідливим для на-
вколишнього середовища та викликає швидку ко-
розію устаткування) із реакційної суміші шляхом
барботування току повітря крізь реакційну суміш,
та застосування в процесі виділення цільового
продукту досить дорогого реагенту піросульфату
натрію (Na₂S₂O₅), який при розчиненні у воді утво-
рює розчин бісульфату натрію (схема 1)



Оскільки бісульфіт натрію в твердому стані
нестійкий та може існувати тільки у водному роз-
чині, то для його одержання застосовують піросу-
льфат натрію

В основу винаходу поставлено задачу створи-
ти спосіб одержання 1,3-дибромацетону, позбав-
лений вищезазначених недоліків

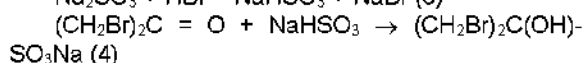
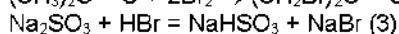
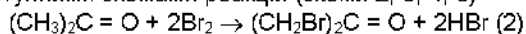
Поставлена задача вирішується при здійсненні
способу одержання 1,3-дибромацетону, який поля-

(13) A

(11) 54682

(19) UA

гає в тому, що проводять реакцію бромовання ацетону в розчиннику при чому, після закінчення реакції одержану реакційну суміш обробляють розчином сульфату натрію. Надлишок бромоводню, який залишився в реакційній суміші, реагує із сульфатом натрію із утворенням розчину бісульфату натрію (тобто бісульфат натрію утворюється *in situ*), який в свою чергу реагує із 1,3-дибромацетоном із утворенням бісульфатного похідного 1,3-дибромацетону. Осад бісульфатного похідного 1,3-дибромацетону розкладають за відомою методикою та виділяють цільовий продукт 1,3-дибромацетон. Увесь процес можна описати наступними схемами реакцій (схеми 2, 3, 4, 5)



Застосування сульфату натрію в процесі одержання 1,3-дибромацетону за даним винаходом дозволяє позбавитися вищезазначених недоліків. Тобто він нейтралізує бромоводень, який виділяється в реакції бромовання (схема 2) та одночасно при взаємодії із цим бромоводнем утворює бісульфат натрію (схема 3), саме який потрібен для виділення 1,3-дибромацетону у вигляді його бісульфатного похідного із реакційної суміші (схема 4). Треба зазначити, що сульфат натрію є дешевим та доступним реагентом в порівнянні із піросульфатом натрію й це значно здешевлює одержання 1,3-дибромацетону, що є незначним фактором для хімічного виробництва.

Реакцію бромовання проводять в реакційно-інертних розчинниках різної хімічної природи або їх суміші, таких як естери, наприклад, етилацетат, етери, наприклад тетрагідрофуран або діоксан, галогенвуглеводні, наприклад, тетрахлорид карбону. Температура реакції зазвичай знаходиться в межах від приблизно 20°C до приблизно 90°C. Реагенти ацетон та бром беруть у співвідношенні приблизно 0,8 - 1,0 : 2,0 - 2,2 відповідно. Прогідження реакції контролюють візуально за знебарвленням броду.

У переважному варіанті втілення винаходу реакцію проводять в етилацетаті при температурі 30 - 50°C, а реагенти беруть у стехіометричному співвідношенні.

Після завершення реакції виділяють цільовий продукт, причому стадія виділення включає також в себе очистку цільового продукту від побічних

продуктів моно- та трибромовання, та ізомерних дибромпохідних. Для цього реакційну суміш обробляють розчином сульфату натрію. Кількість сульфату натрію розраховують відповідно за кількістю бромоводню, який виділяється в реакції бромовання та який потрібно нейтралізувати. Треба зазначити, що тільки цільовий продукт ефективно утворює бісульфатне похідне, яке випадає в осад, й таким чином досягається його очистка від побічних продуктів бромовання. Обробку проводять до тих пір, коли вже не видно помітного збільшення кількості бісульфатного похідного 1,3-дибромацетону.

У переважному варіанті втілення винаходу реакційну суміш обробляють насиченим водним розчином сульфату натрію.

Осад бісульфатного похідного 1,3-дибромацетону, який утворився після струшування реакційної суміші із розчином сульфату натрію, розкладають за будь-якою відомою із рівня техніки методикою, яка для цього придатна, та виділяють цільовий продукт 1,3-дибромацетон.

У переважному варіанті втілення винаходу осад бісульфатного похідного 1,3-дибромацетону розкладають взаємодією із 40% розчином сульфатної кислоти при 40 - 50°C на протязі 10 - 40 хвилин.

1,3-дибромацетон, що утворився, кристалізується при охолодженні або із протягом часу.

Одержаний продукт має достатню чистоту для подальшого використання у синтезі інших хімічних сполук, в тому числі й біологічно активних. Однак, якщо є потреба у додатковій чистоті продукту, то одержаний за заявленим способом 1,3-дибромацетон може бути очищений загальновідомими методами, такими як, наприклад, кристалізація, та хроматографія.

Наступний приклад ілюструє, але не обмежує об'єм даного винаходу.

Приклад одержання 1,3-дибромацетону

До розчину 0,5 моль ацетону у 100мл етилацетату при температурі 40°C додають 1 моль рідкого броду при перемішуванні. По закінченні реакції реакційну суміш обробляють насиченим розчином сульфату натрію, який одержують розчиненням 1 моль Na_2SO_3 у відповідній кількості води. Осад, що випав, відфільтровують та розкладають взаємодією із 40% розчином сульфатної кислоти. В результаті виділяють 0,3 моль чистого 1,3-дибромацетону (вихід 60 %).