



УКРАЇНА

(19) UA (11) 76239 (13) C2
(51) МПК
C07D 271/107 (2006.01)
C07D 233/70 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ 2,5-ДІ(П-АМІНОФЕНІЛ)-1,3,4-ОКСАДІАЗОЛУ

1

(21) 20040604277
(22) 03.06.2004
(24) 17.07.2006
(46) 17.07.2006, Бюл. №7, 2006р.
(72) Буря Олександр Іванович, Сучиліна-Соколенко Світлана Петрівна, Соколенко Євген Віталійович, Герасименко Марина Анатоліївна
(73) Дніпропетровський орден Трудового Червоного Прапора Державний аграрний університет
(56) UA 56539, 15.05.2003
Красовицкий Б.М., Мацкевич Р.М., Мальцева Н.И.
Прямые дисазокрасители, производные оксадиа-

2

зола и тиadiaзола. Журнал общей химии. 1961, 31 №7, с.2259-2263
(57) Спосіб одержання 2,5-ді(п-амінофеніл)-1,3,4-оксадіазолу у середовищі розчинника, відновленням 2,5-ди(п-нітрофеніл)-1,3,4-оксадіазолу в присутності каталізатора, який **відрізняється** тим, що як відновник використовують гідрозин-гідрат, як розчинник - суміш діоксан-алкіловий спирт, як каталізатор - 5%-ий паладій на активованому вугіллі, процес відновлення проводять при атмосферному тиску і температурі кипіння розчинника протягом 30-60 хвилин.

Винахід відноситься до галузі одержання діамінопохідних ароматичних двох'ядерних сполук, що містять 1,3,4-оксадіазольні гетероцикли між бензольними кільцями, а саме до способу одержання 2,5-ді(п-амінофеніл)-1,3,4-оксадіазолу, який використовується як мономер в виробництві термостійких полімерів та конструкційних композитів і термостійких волокон на основі цих полімерів, а також як проміжний продукт в виробництві барвників, пігментів.

Відомі способи одержання 2,5-ді(п-амінофеніл)-1,3,4-оксадіазолу в середовищі розчинника, де:

- як відновник використовують дисульфід чи гідросульфід натрію, як розчинник - спирт чи воду [Красовицкий Б.М., Мацкевич Р.М., Мальцева Н.И. Прямые дисазокрасители, производные оксадиазола и тиadiaзола. III Сравнительное исследование изомерных дисазокрасителей, производных 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола. Ж. общ. химии. 1961, 31 № 7, с. 2259-2263].

Недоліком вказаного способу є велика витрата відновника, що сприяє перебігу побічних процесів, забруднює кінцевий продукт, гетерогенність процесу та невисокий вихід;

- як відновник використовують водень, як розчинник - N,N-диметилформамід, а процес відновлення проводять в присутності нікелевого каталізатору в автоклаві під тиском 1,8-2,5МПа при температурі 150-160°C протягом 10-30 годин [Де-

кларацийний патент на винахід 56539А, Україна, МПК⁷ C07D271/107, опубл. 15.05.2003, Бюл. №5]. Недоліками цього способу є використання підвищеного тиску водню, що потребує використання автоклаву та отруєння нікелевого каталізатору проміжними продуктами відновлення, що не дає можливості досягти виходу чистого продукту більше 78%. Цей спосіб є найбільш близьким за досягнутим результатом, прототип, до технічного рішення, що заявляється.

В основу винаходу поставлена задача удосконалення способу отримання 2,5-ді(п-амінофеніл)-1,3,4-оксадіазолу відновленням 2,5-ди(п-нітрофеніл)-1,3,4-оксадіазолу у розчиннику та в присутності каталізатора шляхом зміни технологічних параметрів процесу так, щоб підвищити вихід цільового продукту, спростити технологічне оформлення процесу за рахунок використання атмосферного тиску і більш ефективного каталізатору.

Поставлена задача вирішується завдяки тому, що в способі одержання 2,5-ді(п-амінофеніл)-1,3,4-оксадіазолу у середовищі розчинника, відновленням 2,5-ди(п-нітрофеніл)-1,3,4-оксадіазолу в присутності каталізатору, відповідно до винаходу, каталізатором слугує 5%-ий паладій на активованому вугіллі, як відновник використовують гідрозин-гідрат, а як розчинник - суміш діоксан-алкіловий спирт, а процес відновлення проводять при атмосферному тиску і температурі кипіння розчинника протягом 30-60 хвилин.

(13) C2

(11) 76239

(19) UA

Сутність запропонованого винаходу ілюструється наведеними нижче прикладами.

Приклад 1. В реактор з краплинною лійкою, зворотнім холодильником, мішалкою та термометром поміщають 38,6г 2,5-ди(п-нітрофеніл)-1,3,4-оксадіазолу (одержаного конденсацією п-нітробензойної кислоти з гідразин-сульфатом в середовищі 30%-ного олеуму при температурі 70-80°C протягом 1 години), 125мл діоксану, 125мл етанолу та 5г каталізатору (5%-ного паладію на активованому вугіллі) нагрівають до кипіння при перемішуванні, крапельне вводять 76г гідразин-гідрату, кип'ятять протягом 60 хвилин при перемішуванні, охолоджують, відфільтровують каталізатор. Каталізатор промивають чистим розчинником, зберігають у ньому чи повертають на повторний синтез.

Із фільтрату висаджують водою 2,5-ді(п-амінофеніл)-1,3,4-оксадіазол, промивають водою та перекристалізують із водного диметилформаміду чи сушать при 105-150°C і перекристалізують із бензолу. Вихід 84%.

Будову синтезованої сполуки підтверджено:

- даними ІЧ-спектроскопії.

В ІЧ-спектрі сполуки присутні характеристичні полоси поглинання 1,3,4-оксадіазольного циклу в області 980см^{-1} та $\nu(\text{C}=\text{N})\ 1500\text{см}^{-1}$; валентні (ν) та деформаційні (δ) коливання (дублети) груп NH_2 : $\nu(\text{NH}_2)\ 3300$ та 3220см^{-1} ; $\delta(\text{NH})$ - дублет 1620 та 1610см^{-1} ;

- відповідністю температури плавлення цільового продукту 255-256°C з літературними даними - 254-256°C. (див. прототип).

Приклад 2. Методика проведення експерименту аналогічна тій, яка описана в прикладі 1. На відміну від прикладу 1, процес проводять у середовищі 113мл діоксану та 137мл пропанолу-1, додають 63,3мл гідразин-гідрату, кип'ятять протягом 30 хвилин до чорно-зеленого забарвлення прозорої рідини. Вихід 79,6%. $T_{\text{пл}}=255^\circ\text{C}$.

ІЧ-спектр сполуки ідентичний наведеному в прикладі 1.

Приклад 3. Методика проведення експерименту аналогічна тій, яка описана в прикладі 2. На

відміну від прикладу 2, кип'ятіння з гідразин-гідратом проводять протягом 45 хвилин, до фільтрату не додають воду, а відганяють у вакуумі водострумного насоса третину розчинника, охолоджують самочинно. Закристалізований продукт промивають бензолом. Вихід 82%. $T_{\text{пл}}=254-255^\circ\text{C}$.

ІЧ-спектр сполуки ідентичний наведеному в прикладі 1.

Приклад 4 (прототип). В автоклав з патрубком для вводу водню та манометром поміщають 1,739моль 2,5-ди(п-нітрофеніл)-1,3,4-оксадіазолу та 45,17моль N,N-диметилформаміду, додають 100г пасти нікелевого каталізатора та активують воднем тиск 2МПа. Нагрівають до температури 155°C при перемішуванні протягом 20 годин до припинення поглинання водню. Охолоджують, знижують тиск до атмосферного, відфільтровують каталізатор, виливають фільтрат у воду і відокремлюють осад; відфільтрований осад розчиняють в 10%-ній соляній кислоті, кип'ятять з активованим вугіллем, фільтрують розчин, додають розчин аміаку до рН більше 7. Відфільтровують новий осад та висушують. Вихід - 78мас.% від теор.; $T_{\text{пл}}=255-258^\circ\text{C}$.

ІЧ-спектр: $\nu_{\text{вален.колив.}}^{\text{C}=\text{N}} = 1500\text{см}^{-1}$;

$\nu(\text{TP}2) = 3300$ та 3220см^{-1} ; $\nu(\text{цикла}) = 980\text{см}^{-1}$;

деформ.(дублет) $\delta(\text{NH}) = 1620 - 1610\text{см}^{-1}$.

Таким чином, запропонований спосіб при реалізації має наступні переваги:

1) завдяки використанню в якості каталізатору (5%-ного паладію на активованому вугіллі) забезпечується більш високий вихід 2,5-ді(п-амінофеніл)-1,3,4-оксадіазолу - 79,6-84%, у прототипі вихід цільового продукту складає 78%;

2) завдяки використанню рідкого відновника гідразин-гідрату та як розчинника суміші діоксан-алкіловий спирт забезпечуються м'які умови процесу - атмосферний тиск та температура до 100°C, внаслідок чого спрощується апаратне оформлення процесу, знижується енергоємність.