



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **39845** (13) **U**
(51) МПК (2009)
C07C 29/00
C07C 33/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ АМІНОБЕНЗОЙНИХ КИСЛОТ

1

(21) u200812972

(22) 07.11.2008

(24) 10.03.2009

(46) 10.03.2009, Бюл.№ 5, 2009 р.

(72) ГАЛСТЯН АНДРІЙ ГЕНРІЙОВИЧ, UA, БУШУ-ЄВ АНДРІЙ СЕРГІЙОВИЧ, UA

(73) ГАЛСТЯН АНДРІЙ ГЕНРІЙОВИЧ, UA, БУШУ-ЄВ АНДРІЙ СЕРГІЙОВИЧ, UA

2

(57) Спосіб одержання амінобензойних кислот окисленням відповідних ацетамінотолуолів в крижаній оцтовій кислоті, який **відрізняється** тим, що окислення ведуть озонотвірними газами в присутності каталізатора - солей кобальту і бромідів лужних металів.

Корисна модель відноситься до способу одержання амінокарбонових кислот, конкретно, до способу одержання амінобензойних кислот, що використовуються як напівпродукти у виробництві біологічно активних речовин та синтетичних барвників [1-3].

Відомий спосіб одержання амінобензойних кислот у вигляді відповідних ацетамінобензойних полягає в окисненні ацетамінотолуолів перманганатом калію у водному середовищі при температурі 60-90°C [3, 4]. Вихід ацетамінобензойних кислот складає 30-75% залежно від будови. Недоліками відомого способу одержання амінобензойних кислот є низький вихід цільового продукту, висока коштовність і дефіцит окислювача, утворення великої кількості мінеральних відходів і незручність використання його у промислових умовах.

Метою корисної моделі є підвищення виходу цільового продукту, розробка мало-відходного, екологічно чистого способу одержання амінобензойних кислот та спрощення технології окислення ізомерних ацетамінотолуолів.

Зазначена мета досягається тим, що окислення ізомерних ацетамінотолуолів проводять озонотвірною сумішшю в середовищі крижаної оцтової кислоти при температурі 85-95°C і атмосферному тиску у присутності солей кобальту і бромідів лужних металів, які легко регенеруються і можуть використовуватись багаторазово.

Дослідним шляхом виявлено, що окислення амінотолуолів озonom в оцтовій кислоті перебігає швидко ($k \approx 2,2-2,6 \cdot 10^3$ л/моль·с; 20°C), але продукти

окислення по метильній групі, у тому числі і амінобензойні кислоти (I), в цих умовах не утворюються (р.1.), основними продуктами реакції є полімерні діазосполуки (II) до кінця не встановленої будови та «сліди» нітротолуолів (III) [5] (р.2). Висока реакційна здатність амінотолуолів в реакціях з озonom обумовлюється наявністю дуже реакційної в реакціях з озonom аміногрупи, що веде до утворення полімерних сполук (р.2) [6].

Захистити аміногрупу від дії озону можливо шляхом її попереднього ацилювання оцтовою кислоту при нагріванні з утворенням більш стійких до дії озону ацетамінотолуолів (IV) (р.3).

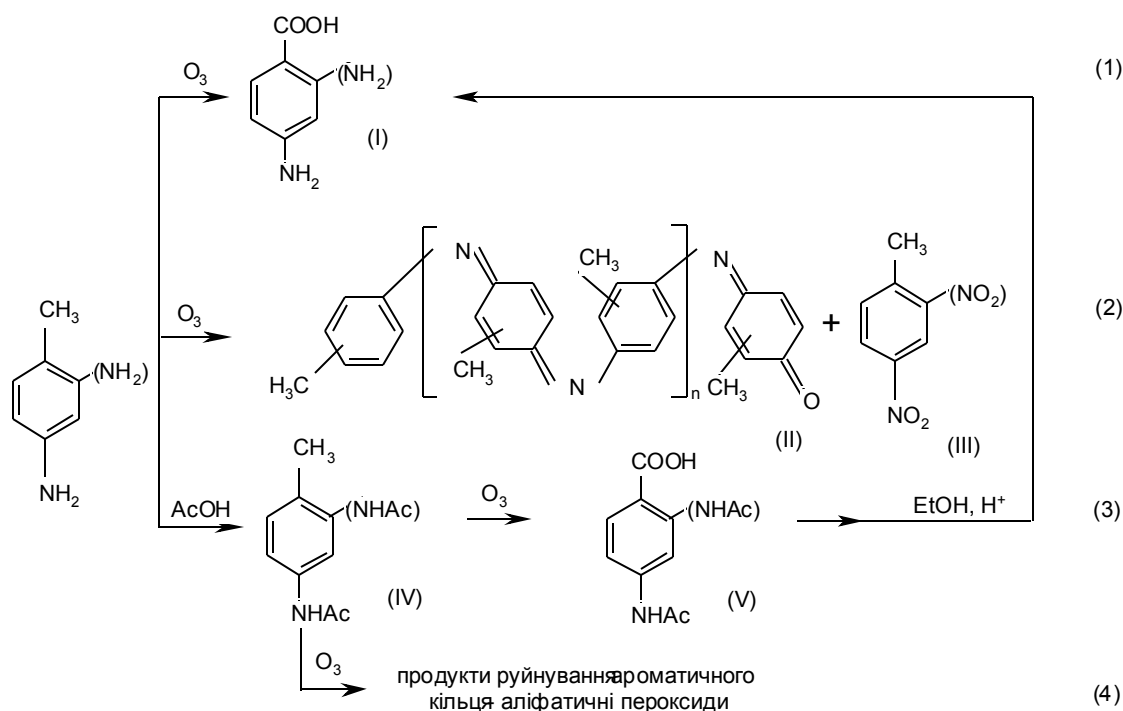
В цих умовах утворенні ацетамінотолуоли (IV) є менш реакційно здатними в реакціях з озonom ($k \approx 2,17-2,49$ л/моль·с) і окислюються вже за іншими напрямками: в основному за реакцією (4) - руйнування ароматичного кільця з утворенням аліфатичних пероксидів і в меншій мірі за реакцією (3) з утворенням ацетамінобензойних кислот (V) (5,1-14,2%), які, при необхідності, легко гідролізуються до відповідних амінобензойних кислот (I) (схема).

Деяке підвищення селективності окислення за метильною групою ацетамінотолуолів спостерігається в присутності типових каталізаторів озонолітичних перетворень метилбензолів - солей металів змінної валентності [7]. Максимальний вихід ацетамінобензойної кислоти досягається при 95°C у присутності ацетату кобальту (II). Однак, і в цьому випадку селективність окислення за метильною групою не перевищує 32%, процес, в основному, розвивається за ароматичним кільцем (р.4).

(13) U

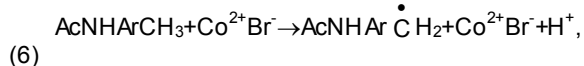
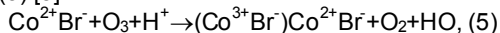
(11) 39845

(19) UA



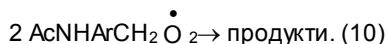
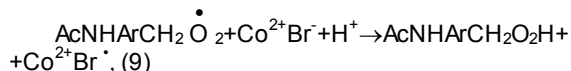
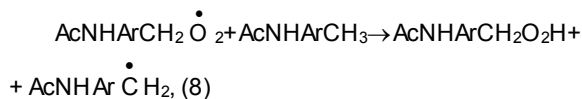
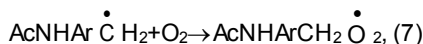
Введення в систему промоторів окислення - бромідів лужних металів [5] значно підвищує селективність озонування ацетамінотолуолів і вихід відповідних ароматичних кислот зростає до 68,3-82,8 %.

Підвищення каталітичної активності солей кобальту у присутності бромідів лужних металів пов'язана з утворенням високоактивного кобальт-бромідного іон-радикального комплексу за реакцією (5) [8]:



який залучає субстрат в окислення за метильною групою (р.6).

Подальші перетворення ацетамінобензильного радикалу можна описати наступною схемою реакцій:



В умовах дослідів, коли $[\text{O}_2] / [\text{O}_3] \approx 10^2$, ацетамінобензильний радикал переважно перетворюється в ацетамінопероксидний радикал (р.7), і далі рекомбінує за реакцією (10) з утворенням ароматичних продуктів. Як показали оціночні розрахунки, участю ацетамінопероксидного радикалу в реакціях продовження ланцюга (8-9) (за даними [9] для

толуолу при 70°C $W_8 \approx 0,6 \cdot 10^{-6}$, $W_9 \approx 2,1 \cdot 10^{-5}$ і $W_{10} \approx 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с ($[\text{ArCH}_3]_0 = 0,4$; $[\text{Co}^{2+}\text{Br}^-]_0 = 0,01$ моль/л; $k_8 = 1,6$; $k_9 = 2,1 \cdot 10^3$, $k_{10} = 10$ л/моль·с [10]) можна знехтувати, оскільки швидкість рекомбінації (W_{10}) значно вища за швидкість реакцій продовження ланцюгу (W_8 і W_9).

Приклад 1

У 10 мл крижаної оцтової кислоти додають 0,25 г (0,10 моль/л) ацетату кобальту (II) і 0,12 г (0,10 моль/л) броміду калію. Отриманий розчин завантажують в скляну колонку з пористою перегородкою для диспергування газу, яка має зворотній холодильник, термостатують при 95°C і починають додавати озонотолуєну суміш зі швидкістю 30 л/год з концентрацією озону 0,8% об'єм. Після 15 хв окислення, до реакційної маси додають 0,6 г (0,40 моль/л) 4-ацетамінотолуолу, який одержують, шляхом кип'ятіння 4-амінотолуолу в надлишку оцтової кислоти, і озонують при температурі 95°C 30 хв. Реакційну суміш виливають на воду з льодом (50 мл). Осад, що утворюється відділяють і «сиру» 4-ацетамінобензойну кислоту кип'ятять 1 годину з 4 мл 35%-вої HCl та 2 мл C₂H₅OH. Реакційну масу виливають на лід і протягом однієї години випадає осад - 4-амінобензойної кислоти, яку фільтрують та висушують. Отримують 0,46 г 4-амінобензойної кислоти, вихід від теоретичного 82,8%; $T_{\text{пл}} = 187-188^\circ\text{C}$.

Приклад 2

Процес проводять в умовах прикладу 1, але озонують озонотолуєною сумішшю. Отримують 0,53 г 4-амінобензойної кислоти, вихід від теоретичного 82,8%; $T_{\text{пл}} = 187-188^\circ\text{C}$.

Приклад 3-7

Процес проводять в умовах прикладу 2, але при різній температурі. Вихід цільового продукту приведений в таблиці 1.

Таблиця 1

Вплив температури на вихід 4-амінобензойної кислоти

Приклад	Температура, °C	Вихід 4-амінобензойної кислоти, %	Температура плавлення, °C
3	45	49,2	188
4	55	63,9	189
5	65	73,4	188
6	75	82,6	187
7	85	90,7	187

Приклад 8-13

Процес проводять, як в прикладі 2, але при різних концентраціях ацетату кобальту (II). Вихід цільового продукту приведений в таблиці 2.

Таблиця 2

Вплив концентрації сілі кобальту на вихід 4-амінобензойної кислоти

Приклад	[Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O], моль/л	Вихід 4-амінобензойної кислоти, %	Температура плавлення, °C
8	-	15,7	189
9	0,04	54,9	188
10	0,06	70,3	187
11	0,08	83,8	187
12	0,10	95,3	187
13	0,12	95,0	188

Приклад 14

Процес проводять, як в прикладі 2, але замість Co(OAc)₂·4H₂O використовують CoCl₂·6H₂O. Отримують 0,52г 4-амінобензойної кислоти, вихід від теоретичного 93,4%; T_{пл}=188°C.

Приклад 15

Процес проводять, як в прикладі 2, але замість Co(OAc)₂·4H₂O використовують CoSO₄·7H₂O. Отримують 0,52г 4-амінобензойної кислоти, вихід від теоретичного 93,4%; T_{пл}=188°C.

Приклад 16.

Процес проводять, як в прикладі 1, але замість KBr використовують NaBr. Отримують 0,53г 4-амінобензойної кислоти, вихід від теоретичного 95,3%; T_{пл}=187°C.

Приклад 17

Процес проводять, як в прикладі 2, але замість 4-ацетамінотолуолу завантажують 3-ацетамінотолуол. Отримують 0,51 г 3-амінобензойної кислоти, вихід від теоретичного 91,9 %; T_{пл} = 180 °C.

Приклад 18.

Процес проводять, як в прикладі 2, але замість 4-ацетамінотолуолу завантажують 2-ацетамінотолуол. Отримують 0,44г 2-амінобензойної кислоти, вихід від теоретичного 80,2%; T_{пл}=145°C.

Використання запропонованого способу одержання амінобензойних кислот дозволяє здійснити

екологічно чистий і практично безвідхідний процес окислення ацетамінотолуолів.

Список літератури:

1. Рубцов М.В., Байчиков А.Г. Синтетические химико-фармацевтические препараты. -М.: "Медицина". 1971. - 328с.
2. Майофис Л.С. Технология химико-фармацевтических препаратов. - Ленинград. - Изд-во: "Мед. литературы", 1958. - 538с.
3. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. -М.: Госхимиздат, 1955. – 839с.
4. Chang Kiu Lee, Yu Mi Ahn.// J. Org. Chem. - 1989. - V. 54. - P. 3744-3747.
5. А.Г. Галстян, А.С. Бушуев, Р.Н. Соломанный// Ж. прикл. хим. - 2008. - Т.81, вып. 7. - С. 1120-1123.
6. Bailey P.S.// N-Y, L. Academic Press. - 1982. - V.2. - 497р.
7. Галстян Г.А., Галстян Т.М., Микуленко Л.И.// Кинетика и катализ. - 1994. Т.35, №2. - С.255-260.
8. Захаров И.В., Галетий Ю.В., Адамян В.А.// Кинетика и катализ. 1988. Т.29. №5. С.1072-1077.
9. Захаров И.В., Галетий Ю.В.// Нефтехимия. - 1978. - Т.18, №4. - С.615-619.
10. Захаров И.В., Галетий Ю.В., Адамян В.А.// Кинетика и катализ. - 1991. - Т.32, №1. - С.39-43.