



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 47894

(13) A

(51) 6 C07C255/04

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ
ВЛАСНИКА
ПАТЕНТУ

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ 1, 4-БІС(БРОМОМЕТИЛ)-2, 5-ДИЦІАНОБЕНЗОЛУ

1

2

(21) 2001107084

(22) 18 10 2001

(24) 15 07 2002

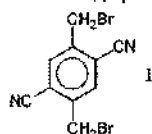
(46) 15 07 2002, Бюл. № 7, 2002 р

(72) Шерщук Віктор Михайлович, Водотика Георгій Савелійович, Бедрик Олександра Іванівна, Мінакова Раїса Агафівна

(73) ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ НАУКОВО-ТЕХНОЛОГІЧНОГО КОНЦЕРНУ "ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ" НАН УКРАЇНИ

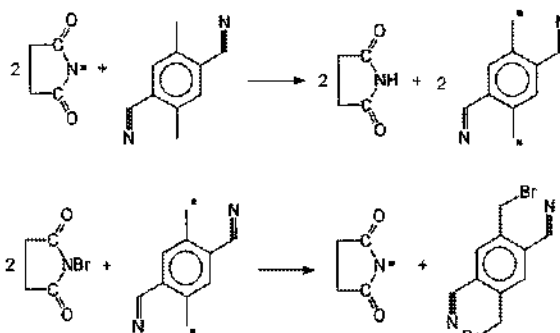
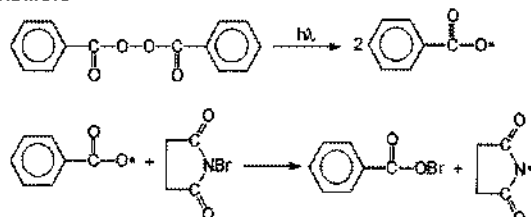
(57) Спосіб одержання 1,4-біс(бромометил)-2,5-диціанобензолу, що включає взаємодію 1,4-біс(метил)-2,5-диціанобензолу з N-бромосукцинімідом при нагріванні в середовищі органічного розчинника в присутності перекису бензолу й опромінюванні реакційної маси джерелом світла, який відрізняється тим, що як органічний розчинник використовують оцтову кислоту і процес проводять в знекисненому середовищі при температурі 70 - 100°C протягом часу, необхідного для завершення реакції

Винахід, який пропонується відноситься до технології одержання сполуки формули



Сполуки зазначеної формули є необхідним проміжним продуктом для синтезу органічних люмінофорів, а також у виробництві нових полімерів, що мають високу температуру переробки та зберігають стабільні властивості до 350°C, що дуже важливо для органічних речовин. Використання цієї сполуки і її властивості описано в роботі [Patrick E. Cassidy, Robert I. Wallace and Tejraj M. Aminabhavi. New routes to poly(benzylenebenzimidazoles) // Polymer - 1986 - vol 27 - p 1131 ÷ 1133] [1]

Спосіб одержання зазначеної сполуки полягає у взаємодії 1,4-біс(метил)-2,5-диціанобензолу з бромсукцинімідом у середовищі киплячого чотирихлористого вуглецю в присутності перекису бензолу і при опромінюванні лампою накаливання потужністю 100Вт. Процес, який описано протікає за схемою



Реакційну масу кип'ятять 2 години до спливання сукциніміду, який потім відфільтровують із гарячої реакційної маси, маточний розчин підпарюють до 0,5л, охолоджують у крижаній лазні і відфільтровують кристали, які випали. Вихід сполуки I складає 7%, $T_{пл} = 160 - 161^\circ\text{C}$

Недоліком цього способу є дуже низький вихід сполуки I [1]

Описано спосіб одержання 1,4-біс(бромометил)-2,5-диціанобензолу [Heinz A. Staab and Volker Taglier. Diastereomere 4,7-Dicyan-12,15-dimethoxy[2,2]paracyclophane // Chem. Ber. - 1977 - v 110 - p 3366 ÷ 3376] [2], що полягає так само у взаємодії 1,4-біс(метил)-2,5-диціанобензолу з бромсукцинімідом у середовищі киплячого чотирихлористого вуглецю при опромінюванні лампою потужністю 300Вт у присутності перекису бензолу

У цьому способі, при проведенні процесу, перекису бензолу було взято в 8 разів менше ніж по

(13) A

(11) 47894

(19) UA

описаному вище аналогу [1], а час реакції збільшено з 2 до 12 годин

Сполуку 1 при цьому одержують з виходом 11,5%, $T_{пл} = 164^{\circ}\text{C}$ [Літературна $T_{пл} = 163^{\circ}\text{C}$ H. De Diesbach und G. Zurbriggen // *Helv. Chim. Acta* - 1925 - v. 8 - p. 550]

До недоліків цього способу варто віднести низький вихід і низьку якість кінцевого продукту, великі часові витрати, значні об'єми розчинника. Спосіб, який описано у роботі [2], обраний у якості прототипу.

Задача винаходу полягала в розробці такого способу одержання 1,4-біс(бромометил)-2,5-диціанобензолу, що дозволив би за рахунок використання інших реагентів і зміни умов проведення реакції, підвищити вихід і якість кінцевого продукту, скоротити час проведення процесу.

Поставлена задача досягається тим, що в способі одержання 1,4-біс(бромометил)-2,5-диціанобензолу, що включає взаємодію 1,4-біс(метил)-2,5-диціанобензолу з N-бромсукцинімідом у середовищі органічного розчинника в присутності перекису бензоїлу при опромінюванні джерелом світла потужністю 300Вт, відповідно до винаходу як органічний розчинник використовують оцтову кислоту і процес проводять в знекисненому середовищі при температурі $70 \div 100^{\circ}\text{C}$ протягом часу, необхідного для завершення реакції. Доцільно для знекиснення процесу використовувати азот, аргон та інші інертні для даної реакції гази.

Оцтова кислота виявилася сприятливим середовищем для стабілізації суццинімідального радикалу, що дає можливість найбільш повно утворити з 1,4-диметил-2,5-диціанобензолу відповідний радикал, здатний прореагувати надалі з бромсукцинімідом і змістити термодинамічну рівновагу в бік утворення кінцевого продукту, а знекиснення реакційної маси шляхом пропускання інертного газу, наприклад сухого азоту - запобігти розкладання кінцевого продукту при температурі реакції, що приводить до значного підвищення виходу і поліпшення його якості.

Можна припустити, що низький вихід 1,4-біс(бромометил)-2,5-диціанобензолу в зазначених вище способах обумовлений саме цією причиною, тому що ця сполука за певних умов може легко відщепляти бром, тобто бути бромуючим реагентом.

Виявилось, що сполучення знекиснення реакційної маси, з використанням оцтової кислоти як розчинника та розроблений температурний режим створили умови, при яких реакція бромовання йде по двох металічних групах практично повністю, тому що монобромзаміщеного продукту при дослідженні кінцевих продуктів реакції не було виявлено, що з'явилося несподівано сприятливим фактором, який дозволив значно підвищити вихід і якість цінного проміжного продукту - 1,4-біс(бромометил)-2,5-диціанобензолу.

Спосіб який запропоновано полягає в тому, що бромовання 1,4-диметил-2,5-диціанобензолу здійснюють у струмі сухого азоту в середовищі оцтової кислоти N-бромсукцинімідом у присутності перекису бензоїлу і опромінюванні реакційного середо-

вища

Для цього 1,4-біс(метил)-2,5-диціанобензол розчиняють в оцтовій кислоті при продуванні азотом або іншим інертним газом, додавають перекис бензоїлу, температуру реакційної маси піднімають до 70°C і додають бромсукцинімід. Реакцію проводять при $70 \div 100^{\circ}\text{C}$ протягом $1,5 \div 2$ годин, потім реакційну масу витримують 2 години в цих умовах, охолоджують, розбавляють водою, відокремлюють осад, промивають етилацетатом і кристалізують із підходящого розчинника.

Спосіб ілюструється наступними прикладами.

Приклад 1. У чотиригорлу кругло донну колбу ємністю 1л, постачену зворотним холодильником, термометром і ефективною механічною мішалкою, поміщають 40г (0,26М) 1,4-біс(метил)-2,5-диціанобензолу, 250мл оцтової кислоти, включають механічну мішалку і з'єднують з системою для продування сухим азотом, після чого додають 2г перекису бензоїлу. Температуру реакційної маси піднімають до 70°C і порціями додають 120г (2,0М) N-бромсукциніміду при опромінюванні реакційної маси лампою накаливання потужністю 300Вт. Після повного додатку N-бромсукциніміду ($1,5 \div 2$ години), витримують реакційну масу при температурі $90 \div 100^{\circ}\text{C}$ 2 години і охолоджують. При сильному перемішуванні у колбу додають 300мл водопровідної води. Осад, що утворився, відфільтровують і сушать, потім промивають холодним етилацетатом. Одержують 36г (44,72% від теоретичного) технічного продукту з $T_{пл} = 149 \div 153^{\circ}\text{C}$. Після кристалізації із суміші бензол-циклогексан у співвідношенні 1 : 2 одержують 32,67г (40,58% від теоретичного) безбарвної сполуки з $T_{пл} = 160 \div 163^{\circ}\text{C}$.

Приклад 2. Синтез проводять аналогічно Прикладу 1, але процес не знекиснюють.

Вихід кристалічного продукту складає 12г (14,9% від теоретичного).

Приклад 3. Синтез проводять аналогічно Прикладу 1, але температуру реакції піднімають до 105°C . У холодильник пару оцтової кислоти забарвлюється в бурий колір, що свідчить про відщеплення бромідів від кінцевого продукту.

Вихід кристалічного продукту 27г (33,54% від теоретичного).

Приклад 4. Синтез проводять аналогічно Прикладу 1, але температуру реакції вище 60°C не піднімають.

Вихід кристалізованого продукту 8г (9,92% від теоретичного).

Таким чином, як видно з тексту опису і прикладів реалізації, спосіб одержання 1,4-біс(бромометил)-2,5-диціанобензолу, який запропоновано є досить ефективним і в порівнянні з прототипом дозволяє

підвищити вихід кінцевого продукту до 40%, у той час як по прототипу вихід продукту складає тільки 11%. Підвищення виходу досягається за рахунок заміни розчинника й знекиснення реакційної маси,

поліпшити якість продукту за рахунок того, що при створених умовах реакція бромовання йде по двох металічних групах, що дозволило провести швидко і вибірно процес і запобігти утворення по-

бічних продуктів. При дослідженні кінцевих продуктів реакції монобромзаміщений не був виявлений, скоротити тривалість процесу одержання цільового продукту до 4 годин, по способу-

прототипу процес одержання триває більш 12 годин

Спосіб, який запропоновано цілком управлюваний і може бути легко використаний у виробництві

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сім'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий компет»

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71