



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **77256** (13) **C2**
(51) **МПК**
C07D 271/107 (2006.01)МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ДИХЛОРАНГІДРИДУ 2,5-ДИ(П-КАРБОКСИФЕНІЛ)-1,3,4-ОКСАДІАЗОЛУ

1

(21) 20040806701**(22)** 10.08.2004**(24)** 15.11.2006**(46)** 15.11.2006, Бюл. № 11, 2006 р.**(72)** Буря Олександр Іванович, Сучиліна-Соколенко Світлана Петрівна, Соколенко Євген Віталійович, Герасименко Марина Анатоліївна**(73)** Дніпропетровський ордена Трудового Червоного Прапора Державний аграрний університет**(56)** US №4164480, 14.08.79**(57)** Спосіб одержання дихлорангїдриду 2,5-ди(п-карбоксифенїл)-1,3,4-оксадіазолу взаємодїєю 2,5-ди(п-карбоксифенїл)-1,3,4-оксадіазолу з тїонїлхлоридом при нагрїваннї у середовищі розчинника, який **вїдрїзняється** тим, що як розчинник використовують надлишок тїонїлхлориду або його сумїш з ароматичним вуглеводнем, процес ведуть у присутностї каталїзаторів - органїчних основ при температурї 18-80°C протягом 3-6 годин та мольному співвїдношеннї 2,5-ди(п-карбоксифенїл)-1,3,4-оксадіазол:SOCl₂ як 1:6-20, вїдганяють надлишок тїонїлхлориду у вигляді азеотропу тїонїлхлориду з ароматичним вуглеводнем, перекристалїзовують продукт їз абсолютного ароматичного вуглеводню, сушать у вакуум-сушарнї при температурї 150-200°C протягом 3-6 годин.

2

ридом при нагрїваннї у середовищі розчинника, який **вїдрїзняється** тим, що як розчинник використовують надлишок тїонїлхлориду або його сумїш з ароматичним вуглеводнем, процес ведуть у присутностї каталїзаторів - органїчних основ при температурї 18-80°C протягом 3-6 годин та мольному співвїдношеннї 2,5-ди(п-карбоксифенїл)-1,3,4-оксадіазол:SOCl₂ як 1:6-20, вїдганяють надлишок тїонїлхлориду у вигляді азеотропу тїонїлхлориду з ароматичним вуглеводнем, перекристалїзовують продукт їз абсолютного ароматичного вуглеводню, сушать у вакуум-сушарнї при температурї 150-200°C протягом 3-6 годин.

Винахїд належить до галузї одержання дїгалогенангїдрїдів оксадіазолвмісних багатоядерних поліциклїчних кислот з двома карбоксильними групами, зв'язаними з неконденсованими кїльцями, а саме, до способу одержання дихлорангїдриду 2,5-ди(п-карбоксифенїл)-1,3,4-оксадіазолу, який є мольномером для одержання термостїйких полімерів (полїарїлатів, поліамїдів, полібензоксазолів тощо), а також промїжним продуктом в синтезї поліхромних стабілїзаторів вїд дїї УФ-опромїнення, які застосовуються в косметичнїй, гумовїй промисловостї, медицинї, виробництвї фотохїмїкатів тощо.

Вїдомий спосїб одержання дихлорангїдриду 2,5-ди(п-карбоксифенїл)-1,3,4-оксадіазолу (ДХА) взаємодїєю 2,5-ди(п-карбоксифенїл)-1,3,4-оксадіазолу з надлишком тїонїлхлориду, при мольному співвїдношеннї вихїдних речовин 1:54 в хлорбензолї при кип'ятїннї протягом 10 годин, вїдгонкою надлишку хлористого тїонїлу та застосовують для взаємодїї з фенолом у сумїші гїдроксиду натрію та хлороформї, для одержання УФ-стабілїзатора SPC10 з температурою плавлення (T_{пл.}) 275-280°C ї виходом 50% [патент США №3939115, МПК C07K5/00, C 07 L 5/00, опубл. 17.02.76].

Низький вихїд продукту подальшої взаємодїї ДХА (бїля 50%) свїдчить про недостатню чистоту дихлорангїдриду.

Найбїльш близьким по технїчнїй сутї ефекту, що досягається, до способу, який заявляється є

спосїб одержання ДХА [розкритий у Пат. США №4164480, МПК C07D211/46, C08K5/34, опубл. 14.08.79.], який є прототипом. У прототипї ДХА одержують взаємодїєю 2,5-ди(п-карбоксифенїл)-1,3,4-оксадіазолу з надлишком тїонїлхлориду при мольному співвїдношеннї вихїдних речовин 1:54 в хлорбензолї при кип'ятїннї протягом 10 годин, вїдгонкою надлишку хлористого тїонїлу та застосовують для взаємодїї з сумїшшю 2,2,6,6-тетрамїтилпїперидин-4-ол та трїетїламіном для одержання УФ-стабілїзатора STR11 з T_{пл.} - 213-217°C. До недолїків прототипу належать:

- застосування розчинника хлорбензолу, який має високу температуру кипїння (132°C) та є токсичним;

- великий надлишок тїонїлхлориду;

- значна тривалїсть синтезу - 10 годин;

- пїдвищена температура плавлення (T_{пл.}=208-210°C) одержаного в прототипї продукту, що свїдчить про його забрудненїсть та необхїднїсть стадїї його очистки.

Задачею винаходу є удосконалення способу одержання дихлорангїдриду 2,5-ди(п-карбоксифенїл)-1,3,4-оксадіазолу, шляхом змїни технологїчних параметрів та стадїй процесу таким чином, щоб спростити цей процес, знизити температуру, скоротити тривалїсть синтезу, зменшити надлишок тїонїлхлориду, що призведе до пїдвищення ступеня використання реагентів, пїдвищення чистоти та виходу ДХА.

(13) **C2**(11) **77256**(19) **UA**

Задача вирішується тим, що в способі одержання дихлорангідриду 2,5-ди(п-карбоксифеніл)-1,3,4-оксадіазолу взаємодією 2,5-ди(п-карбоксифеніл)-1,3,4-оксадіазолу з тіонілхлоридом при нагріванні у середовищі розчинника, відповідно до винаходу, як розчинник використовують надлишок тіонілхлориду або його суміш з ароматичним вуглеводнем і процес ведуть у присутності каталізаторів - органічних основ при температурі 18-80°C протягом 3-6 годин та мольному співвідношенні 2,5-ди(п-карбоксифеніл)-1,3,4-оксадіазол:SOCl₂ як 1:6-20, відганяють надлишок тіонілхлориду у вигляді азеотропу тіонілхлориду з ароматичним вуглеводнем, перекристалізують продукт із абсолютного ароматичного вуглеводню, сушать у вакуум-сушарні при температурі 150-200°C протягом 3-6 годин.

В якості каталізаторів використовують третинні аміни, піридин або диметилформамід.

Відігнаний азеотроп ароматичного вуглеводню з тіонілхлоридом використовують повторно, додаючи свіжий каталізатор та тіонілхлорид.

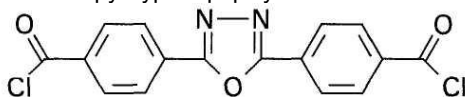
Спосіб здійснюють наступним чином:

	C	H	N	Cl	S
Знайдено, %	55,27	2,79	7,92	20,57	0
Обчислено, %	55,36	2,32	8,07	20,43	0

2. Молекулярна формула C₁₆H₈N₂O₃Cl₂.

3. Молекулярна маса =347,16г/моль.

4. Структурна формула



5. В ІЧ-спектрі ДХА характерні коливання - валентні (ν) см⁻¹: ν(цикла)=970; ν(C=O) дублет 1730 і 1780 (на відміну від вихідної кислоти, у якій дублет ν(C=O) 1690 і 1710); зникають у ДХА ν(OH) і водневих зв'язків вихідної кислоти в області 3100-2550см⁻¹; зміщуються валентні коливання ν(C=N) ДХА 1580; ν(C-O) ДХА 1010см⁻¹.

Дослід 1.2.-1.8. - відрізняються від дослідів 1.1. тим, що вакуум-сушку проводять при різних температурах і тривалості процесу сушіння. Результати дослідів наведені в таблиці 1.

Приклад 2

	C	H	N	Cl	S
Знайдено, %	55,15	2,81	7,83	20,51	0
Обчислено, %	55,36	2,32	8,07	20,43	0

Приклад 3

В установку прикладу 1 завантажують 500мл азеотропу, тіонілхлорид-толуол, 0,5моля 2,5-ди(п-карбоксифеніл)-1,3,4-оксадіазолу, 2мл піридину та окремими порціями 5моль тіонілхлориду, мольне співвідношення реагентів 1:10, додають протягом 30 хвилин, витримують при температурі 18°C та перемішуванні протягом 3-х годин, потім 1,5 години при кип'ятінні до повної гомогенізації. Надлишок хлористого тіонілу відганяють, підтри-

Приклад 1

Дослід 1.1. В реактор з мішалкою, холодильником, краплинною лійкою та системою поглинання газів HCl і SO₂, завантажують суміш 0,05моля 2,5-ди(п-карбоксифеніл)-1,3,4-оксадіазолу, 0,01моль каталізатора (триетиламіну) та 1моль тіонілхлориду, мольне співвідношення реагентів - 1:20, витримують при перемішуванні і температурі 18°C протягом 4 годин, потім 1 годину при кипінні до повної гомогенізації і припинення виділення SO₂. Надлишок хлористого тіонілу відганяють, додаючи з краплинної лійки толуол чи бензол, охолоджують, відфільтровують продукт, промивають сухим бензолом чи толуолом, перекристалізують з сухого толуолу, сушать при температурі 150°C протягом 6 годин в вакуум-сушарні з залишковим тиском 1мм.рт.ст. Одержують ДХА з T_{пл}=198-199°C. Вихід 90,3% від теоретичного.

Будова одержаного заявленого винаходом дихлорангідриду 2,5-ди(п-карбоксифеніл)-1,3,4-оксадіазолу підтверджена елементним аналізом та 14-спектроскопією.

Аналіз ДХА:

1. Елементний аналіз:

В установку прикладу 1 завантажують суміш 0,5моля 2,5-ди(п-карбоксифеніл)-1,3,4-оксадіазолу, 200мл толуолу, суспензують при перемішуванні, додають 3моля тіонілхлориду, мольне співвідношення реагентів 1:6, та вводять 2мл диметилформаміду. Поступово нагрівають реакційну суміш до 65°C протягом 3 годин, витримують при цій температурі до повної гомогенізації і зупинення виділення SO₂ і HCl, надлишок тіонілу відганяють у вакуумі водоструйного насосу і повертають на синтез нової порції ДХА. ДХА, що випав, відфільтровують і перекристалізують із сухого толуолу, вакуумують у сушарні при температурі 180°C протягом 4 годин. Вихід 87% від теоретичного. T_{пл}=198°C.

1. ІЧ-спектр, молекулярна формула, молекулярна маса і структурна формула як в прикладі 1.

2. Елементний аналіз:

	C	H	N	Cl	S
Знайдено, %	55,15	2,81	7,83	20,51	0
Обчислено, %	55,36	2,32	8,07	20,43	0

муючи температуру до 80°C, додаючи з краплинної лійки толуол чи бензол, охолоджують, відфільтровують продукт, промивають сухим бензолом чи толуолом, перекристалізують з сухого толуолу, сушать при температурі 200°C протягом 3 годин в вакуум-сушарні з залишковим тиском 1мм.рт.ст. Одержують ДХА з виходом 91,1% і T_{пл}=198-199°C.

1. ІЧ-спектр молекулярна формула, молекулярна маса і структурна формула як в прикладі 1.

2. Елементний аналіз:

	C	H	N	Cl	S
Знайдено, %	55,30	2,52	7,95	20,61	0
Обчислено, %	55,36	2,32	8,07	20,43	0

Приклад 4 (прототип)

В реактор з мішалкою, зворотнім холодильником, краплинною лієюю та системою поглинання газів HCl і SO₂, завантажують суміш 0,013моля 2,5-ди(п-карбоксифеніл)-1,3,4-оксадіазолу з 50мл

тіонілхлориду в 200мл хлорбензолу при 132°C протягом 10 годин, відганяють надлишок хлористого тіонілу та відфільтровують продукт. Одержують ДХА з виходом 90% і T_{пл.}=208-210°C.

1. Елементний аналіз:

	C	H	N	Cl	S
Знайдено, %	41,11	1,9	5,83	31,2	6,53

2. Молекулярна формула C₁₆H₈N₂O₃Cl₂·SOCl₂

3. Молекулярна маса = 465,85 г/моль;

	C	H	N	Cl	S
Обчислено, %	41,21	1,72	6,01	30,44	6,87

Таблиця 1

Вміст хлору та сірки в продукті взаємодії 2,5-ди(п-карбоксифеніл)-1,3,4-оксадіазолу з тіонілхлоридом в залежності від умов вакуумування

№ дослідів	Вакумування (1мм.рт.ст.)		Вміст хлору, %		Вміст сірки		T _{пл.} , °C продукту	Молекулярна формула ДХА·nУ	Молекулярна маса*
	температура, °C	термін, год.	знайдено	обчислено*	знайдено	обчислено*			
1.2	25	1	37,50	36,30	10,47	10,97	227-229	C ₁₆ H ₈ N ₂ O ₃ Cl ₂ ·2SOCl ₂	584,55
1.3	25	6	31,20	30,40	6,53	6,87	210-212	C ₁₆ H ₈ N ₂ O ₃ Cl ₂ ·SOCl ₂	465,85
1.4	50	6	24,60	23,80	6,79	7,15	194-196	C ₁₆ H ₈ N ₂ O ₃ Cl ₂ ·SO ₂ ·HCl	447,68
1.5	100	6	19,79	18,70	3,7	3,89	199-201	2C ₁₆ H ₈ N ₂ O ₃ Cl ₂ ·SO ₂	379,19
1.6	125	5	20,41	20,43	0	0	198-199	C ₁₆ H ₈ N ₂ O ₃ Cl ₂	347,16
1.7	200	3	20,57	20,43	0	0	198-199	C ₁₆ H ₈ N ₂ O ₃ Cl ₂	347,16
1.8*	25-80 ^{*)}	1	43,00	43,15	0	0	255	C ₁₆ H ₈ N ₂ O ₃ Cl ₂ ·4HCl	493,00

* Обчислено, виходячи з повного елементного аналізу і молекулярної формули

** Дихлорангідрид дослідів 1.7 розчинний при кип'ятінні в бензолі, насичений хлороводнем до випадіння осаду, відфільтрований, висушений.

Одержаний по прототипу продукт з T_{пл.}=208-210°C не є чистим ДХА, а являє собою комплекс ДХА з 1молем тіонілхлориду (див. табл.1). Також нами виявлено, що ДХА може утворювати комплекси з іншими компонентами реакційної суміші (табл.1): з 2 молями SOCl₂ (T_{пл.}=227-229°C), SO₂ і HCl (T_{пл.}=194-196°C), 4молями HCl (T_{пл.}=255°C) тощо. Ці комплекси досить стійкі і повністю руйнуються тільки при вакуумуванні протягом 3-6 годин при температурах вище за 100°C (150-200°C).

Таким чином, запропонований спосіб в порівнянні зі способом-прототипом має наступні переваги:

1) завдяки зменшенню мольного співвідношення вихідних реагентів, перекристалізації з

ароматичного вуглеводню цільового продукту та вакуум-сушіння при 150-200°C протягом 3-6 годин, одержують чистий дихлорангідрид 2,5-ди(п-карбоксифеніл)-1,3,4-оксадіазолу з виходом 87-91%; T_{пл.}=198-199°C;

2) зменшується в 2,5-5 разів витрати тіонілхлориду завдяки застосуванню каталізаторів;

3) внаслідок використання більш низьких температур спрощується апаратне оформлення процесу, зменшується витрата енергоносіїв;

4) внаслідок заміни хлорбензолу ароматичними вуглеводнями зменшується токсичність виробництва.