



МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **119765**

(13) **U**

(51) МПК

G01N 31/22 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2017 03136**

(22) Дата подання заявки: **03.04.2017**

(24) Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **10.10.2017**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **10.10.2017, Бюл.№ 19**

(72) Винахідник(и):

**Авдєєнко Анатолій Петрович (UA),
Коновалова Світлана Олексіївна (UA)**

(73) Власник(и):

**ДОНБАСЬКА ДЕРЖАВНА
МАШИНОБУДІВНА АКАДЕМІЯ,
вул. Академічна, 72, м. Краматорськ, 84313
(UA)**

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ N-АРИЛСУЛЬФІНІЛ-1,4-БЕНЗОХІНОНМОНОІМІНІВ

(57) Реферат:

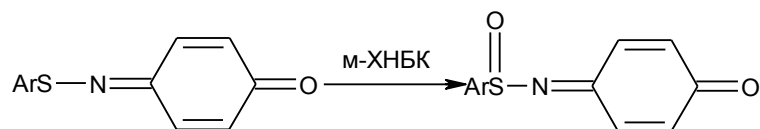
Спосіб отримання N-арилсульфініл-1,4-бензохінонмоноімінів полягає в ацилюванні 1,4-амінофенолів, який проводиться в діетиловому етері в присутності триетиламіну. Синтез проводять з використанням як похідних легкодоступних арилтіохлоридів і 1,4-бензохіноноксимів.

UA 119765 U

Корисна модель належить до галузі хімії, а саме до хімічної технології органічних речовин, і може знайти застосування при синтезі хіноїдних сполук - N-арилсульфініл-1,4-бензохінонмоноімінів.

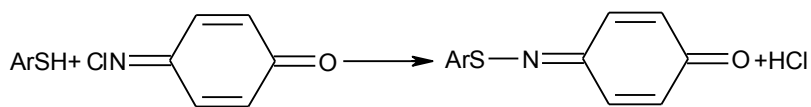
Хіноїдні сполуки знаходять застосування в різних галузях, тому розробка нових методів синтезу є актуальною проблемою.

Відомий метод синтезу N-арилсульфініл-1,4-бензохінонмоноімінів окисненням N-арилтіо-1,4-бензохінонмоноімінів м-хлорнадбензойною кислотою [Anatoly P. Avdeenko, Vladimir V. Pirozhenko, Svetlana A. Konovalova, Anna A. Santalova, Anatoliy V. Vakilenko. Synthesis and structure investigations of N-arylsulfinyl-1,4-benzoquinonemonoimines. / Regional Issue "Organic chemistry in Ukraine", Arkivoc, 2005. Part VIII. P.60-71] за схемою:

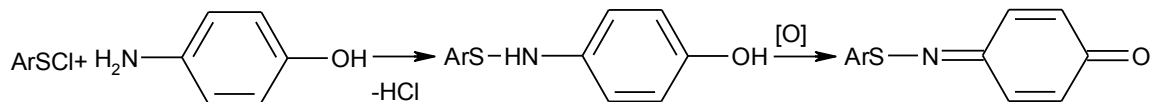


При синтезі цим методом до похідних сполук пред'являються особливі вимоги. Вони повинні бути чистими; незначні домішки унеможливають виділення індивідуальних сполук навіть при багаторазовій перекристалізації по причині утворення діарилдисульфідів як побічних продуктів. Утворюються також N-арилсульфініл-1,4-бензохінонмоноіміни. Синтез потребує отримання мета-хлорнадбензойної кислоти з мета-хлорбензойної кислоти та концентрованого перекису водню, що є доволі складною процедурою.

На цієї стадії синтезу вихід N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів складає 65-85 %, але враховуючи той факт, що для отримання похідних N-арилтіо-1,4-бензохінонмоноімінів треба додатково провести їх одностадійний синтез:



[Kramer D.N., Garrison R.M. J. Org. Chem. 1959, 24, 1154], або двостадійний синтез:

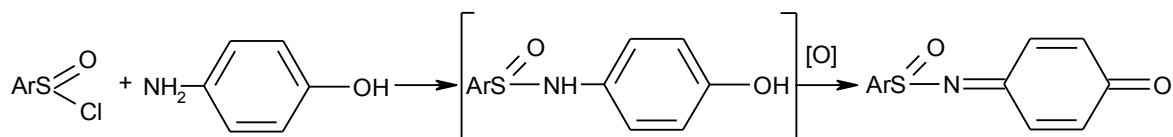


[Пирожено В.В., Авдеенко А.П., Юсина А.Л., Коновалова С.А. Синтез и спектры ЯМР ^{13}C N-замещенных п-хинониминов. II. N-Арилтіо- и N-арилсульфонил-1,4-бензохинонимины с повышенным электроакцепторным характером хиноидного ядра. ЖОрХ, 2002. - Т. 38. - Вып. 8. - С. 1192-1199], загальний вихід кінцевого продукту є низьким.

Найбільш близьким до корисної моделі за сукупністю ознак є спосіб отримання N-арилсульфініл-1,4-бензохінонмоноімінів ацилюванням арилсульфінілхлоридами п-.

Найбільш близьким до корисної моделі за сукупністю ознак є спосіб отримання N-арилсульфініл-1,4-бензохінонмоноімінів ацилюванням арилсульфінілхлоридами п-амінофенолів в середовищі диетилового етеру або в діоксані в присутності триетиламіну. [Авдеенко А.П., Становский М.В., Коновалова С.А. Синтез N-арилсульфинил-1,4-бензохинонмоноиминов. - //Вопросы химии и хим. технологии. - 2005. - № 3. - с. 37-39].

Отримані 4-арилсульфініламінофеноли не виділяють, а відразу окиснюють тетраацетатом плюмбуму або оксидом аргентуму.



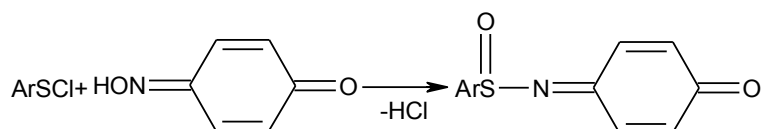
Чистота кінцевого продукту задовільна, вихід складає 50-60 %, але значна трудомісткість синтезу похідних арилсульфінілхлоридів значно ускладнює отримання кінцевого продукту.

Загальними суттєвими ознаками відомого способу аналогу і способу, що заявляється, є процес ацилювання 1,4-амінофенолів, який проводять в діетиловому етері в присутності триетиламіну.

Недоліком відомого методу синтезу є необхідність проведення трудомісткого синтезу арилсульфінілхлориду та застосування додатково окисника тетраацетату плумбуму або оксиду аргентуму.

В основу корисної моделі поставлено задачу вдосконалення відомого способу за рахунок виключення синтезу арилсульфінілхлориду та здешевлення способу отримання N-арилсульфініл-1,4-бензохінонмоноімінів.

Поставлена задача вирішується за рахунок того, що синтез проводять з використанням арилтіохлоридів та 1,4-бензохіноноксимів. Обидва з цих реагентів є легкодоступними.



Реакцію проводять в середовищі діетилового етеру в присутності триетиламіну при температурі -5 - -10 °С, кінцевий продукт відразу випадає у вигляді кристалічного осаду. Вихід кінцевого продукту досягає 70 %.

Загальна методика синтезу N-арилсульфініл-1,4-бензохінонмоноімінів. 0,05 моль відповідного 1,4-бензохінонмонооксиму розчиняють у 40 мл абсолютного діетилового етеру, додають 0,05 моль відповідного арилтіохлориду, розмішують і розчин відфільтровують від нерозчиненого залишку, потім охолоджують на водяній бані до -5 - -10 °С. По краплях при інтенсивному перемішуванні додають 0,05 моль триетиламіну з такою швидкістю, що би температура реакційного середовища не перевищувала 0 °С. Відразу випадає осад, його відфільтровують, промивають водою для видалення гідрохлориду триетиламіну, сушать та кристалізують з октану.

Приклади отримання N-арилсульфініл-1,4-бензохінонмоноімінів:

N-4-нітрофенілсульфініл-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноімін - вихід 50 %, т.пл. 110-122 °С (з петролейного етеру);

N-4-нітрофенілсульфініл-2,6-ди-трет-бутил-1,4-бензохінонмоноімін - вихід 63 %, т.пл. 149-150 °С (з петролейного етеру);

N-2-нітрофенілсульфініл-2-метил-5-ізопропіл-1,4-бензохінонмоноімін - вихід 64 %, т.пл. 151-152 °С (з октану);

N-2-нітрофенілсульфініл-3-метил-6-ізопропіл-1,4-бензохінонмоноімін - вихід 68 %, т.пл. 127-129 °С (з октану).

Застосування пропонованого способу дозволяє отримувати N-арилсульфініл-1,4-бензохінонмоноіміни в одностадійному процесі з використанням легкодоступних похідних, виходи отриманих сполук є задовільними, задовільною є також їх чистота.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб отримання N-арилсульфініл-1,4-бензохінонмоноімінів, який полягає в ацилюванні 1,4-амінофенолів, який проводять в діетиловому етері в присутності триетиламіну, який відрізняється тим, що синтез проводять з використанням як похідних легкодоступних арилтіохлоридів і 1,4-бензохіноноксимів.

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601