



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ  
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ  
ПРИ ГКНТ СССР

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

(21) 4403457/04  
(22) 29.02.88  
(46) 23.04.92. Бюл. № 15  
(71) Институт органической химии АН УССР  
(72) Л.И.Самарай, В.И.Горбатенко, А.Г.Ланин, Н.В.Мельниченко, В.В.Кобржицкий, В.А.Бондарь, Н.П.Чернухо, В.Н.Завацкий, А.В.К.Сташкус и З.П.Пак  
(53) 547.239.07(088.8)  
(56) Grundmann C., Dean J.M. - J. Org. Chem. - 1965, v. 30, № 8, p. 2809-2812.  
Lee G.A., Synthesis, 1982, № 6, p. 508-509.  
Grundmann C., Richter R. J. Org. Chem., 33, 1968, № 1, p. 476-478.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИ ДИНИТРИЛА 2,4,6-ТРИМЕТИЛБЕНЗОЛ-1,3-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Изобретение относится к способу получения диокси динитрила 2,4,6-триметилбензол-1,3-дикарбонической кислоты, которая находит применение как отвердитель композиций на основе каучуков.

Целью изобретения является повышение выхода целевого продукта и упрощение процесса.

Используемый в предлагаемом способе раствор гипохлорита натрия готовится из технического продукта (марка А, содержание активного хлора 190 г/л, NaOH 10-20 г/л, который разбавляют водой в соотношении 1:7).

Пример 1. В реактор емкостью 1 л, снабженный термометром, мешалкой и капельной воронкой, а также охлаждающей баней, помещают 500 мл водного раствора гипохлорита натрия с содержанием активного хлора 25,6 г/л и едкого натра 0,2 г/л

2

(57) Изобретение относится к нитрилам карбоновых кислот, в частности к получению диокси динитрила 2,4,6-триметилбензол-1,3-дикарбонической кислоты, которая применяется как отвердитель композиций на основе каучуков. Цель - повышение выхода целевого продукта и упрощение процесса. Получение ведут реакцией раствора диоксима 2,4,6-триметилбензол-1,3-дикарбальдегида в этиловом или изопропиловом спирте с гипохлоритом натрия, содержащего 0,02-0,5 г/л NaOH. Процесс ведут при 0-5° С и молярных соотношениях исходного диоксима и едкого натра 1:(0,0025-0,07) в присутствии щелочи. Выход 54-62,5%. Выход технического продукта с содержанием основного вещества 80-87% составляет 88-92% (74-84% в расчете на 100%-ную чистоту). 1 табл.

(рН раствора 9,8). При внешнем охлаждении и энергичном перемешивании постепенно в течение 15-20 мин прибавляют по каплям раствор 20 г диоксима 2,4,6-триметилбензол-1,3-дикарбальдегида (II) в 200 мл этилового спирта с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы была в пределах 0-5° С. Затем реакционную смесь перемешивают при той же температуре в течение 20 мин, выпавший осадок отфильтровывают, отжимают на фильтре, промывают водой (до следов ионов хлора в промывных водах) и сушат на воздухе. Получают 18,9 г сырой диокси динитрила 2,4,6-триметилбензол-1,3-дикарбонической кислоты (I), содержащей 87,5% основного вещества. Выход диокси динитрила (II) на 100%-ную чистоту составляет 87,5%. Т.пл. сырого продукта 133-138° С (разл.) после перекристаллизации из этилацетата продукт имеет Т.пл.

(19) SU (11) 1728235 A1

РП



138–139° С, выход последнего 62,5% содержание основного вещества 97%.

ИК-спектр (в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2280, 1310 (CNO).

Найдено, %: С 65,73; Н 4,98; N 13,81.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$

Вычислено, %: С 65,33; Н 4,98; N 13,85.

Пример 2. Реакцию проводят аналогично примеру 1, используя в качестве растворителя изопропиловый спирт вместо этилового спирта. Выход сырого продукта в расчете на 100%-ную чистоту составляет 74%.

Пример 3. К 500 мл водного раствора гипохлорита натрия с содержанием  $\text{Cl}$  акт. 25,6 г/л и  $\text{NaOH}$  0,2 г/л (рН раствора 9,8) при энергичном перемешивании и внешнем охлаждении прибавляют по каплям раствор 20 г диоксима – (II) в 500 мл этилового спирта с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы была в пределах 0–5° С (30 мин). Затем реакционную массу перемешивают при той же температуре в течение 20 мин, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат на воздухе, получают 13,9 г сырого продукта (I). К фильтрату прибавляют 750 мл ледяной воды, при этом из раствора выпадает осадок, который отфильтровывают и сушат. Получают еще 5,1 г продукта. Общий выход сырого продукта 19 г, содержание основного вещества 87,2%, выход целевого продукта в расчете на 100%-ную чистоту 83%.

Пример 4. К 160 мл раствора гипохлорита натрия с содержанием  $\text{Cl}$  акт. 90,1% г/л и  $\text{NaOH}$  0,2 г/л (рН 9,8) при интенсивном перемешивании и охлаждении прибавляют по каплям раствор 20 г диоксима (II) в 200 мл этилового спирта с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 5° С (40 мин). Реакционную смесь перемешивают еще 20 мин, прибавляют 350 мл ледяной воды, отфильтровывают осадок, промывают водой и высушивают на воздухе. Получают 19,6 г сырого продукта, содержащего 68,5% основного вещества, выход целевого продукта в расчете на 100%-ную чистоту 67%.

Результаты выхода диоксида динитрила (I) в зависимости от содержания свободного едкого натра в растворе гипохлорита натрия при взаимодействии диоксима (II), раствор 20 г в 200 мл этилового спирта с

водным раствором гипохлорита натрия (500 мл) приведены в таблице.

Таким образом, предлагаемый способ в указанных условиях позволяет по сравнению с известным увеличить выход целевого продукта (т.пл. 138–139° С) с 25–30 до 54–62,5%. Выход технического продукта с содержанием основного вещества 80–87% составляет 88–92% (74–84% в расчете на 100%-ную чистоту). Технический продукт без дополнительной очистки пригоден для использования в качестве низкотемпературного отвердителя каучуксодержащих композиций.

По предлагаемому способу целевой продукт получают с использованием доступного гипохлорита натрия. Процесс является более простым за счет исключения стадии экстракции целевого продукта хлористым метилом и последующего выпаривания растворителя, что имеет место в известном способе в виду наличия в целевом продукте полимерных продуктов.

Отклонение от предлагаемых условий – отсутствие щелочи в растворе гипохлорита натрия – хотя и позволяет несколько увеличить выход целевого продукта по сравнению с известным, однако его чистота при этом не является приемлемой для последующего практического применения. Использование раствора гипохлорита натрия с содержанием едкого натра выше предлагаемого (0,02–0,5 г/л) нецелесообразно из-за снижения выхода целевого продукта.

Формула изобретения

Способ получения диоксида динитрила 2,4,6-триметилбензол-1,3-дикарбоновой кислоты взаимодействием раствора диоксима 2,4,6-триметилбензол-1,3-дикарбальдегида в растворителе с водным раствором гипогалогенида натрия при охлаждении в присутствии щелочи с последующим выделением целевого продукта фильтрованием, отличающийся тем, что, с целью повышения выхода целевого продукта и упрощения процесса, в качестве гипогалогенида используют гипохлорит натрия, содержащий 0,02–0,5 г/л  $\text{NaOH}$ , в качестве растворителя используют этиловый или изопропиловый спирт, и процесс ведут при температуре от 0 до 5° С при молярном соотношении исходного диоксима и едкого натра 1:(0,0025–0,07).



Пример	Содержание активного хлора в растворе гипохлорита натрия, г/л	Содержание NaOH в растворе гипохлорита натрия, г/л	(II): NaOH, моль	Выход сырого продукта (I), г	Содержание основного вещества в сыром продукте, %	Выход целевого продукта (I), в расчете на 100%-ную чистоту, %	Выход целевого продукта после перекристаллизации из этилацетата (содержание основного вещества 96-98%)
5	27,9	-	-	17,4	66,5	59,2	36
6	25,1	-	-	17,6	66,5	59,6	38
7	28,2	0,02	1:0,0025	18,0	81,0	74,4	54,5
8	28,3	0,08	1:0,01	17,8	82,0	74,5	55
9	25,2	0,40	1:0,05	18,1	82,0	75,7	58
10	27,0	0,50	1:0,0625	18,6	77,5	73,5	58
11	24,8	0,70	1:0,75	19,6	68,5	68,5	48
12	28,7	1,05	1:0,13	17,7	66,5	60,0	42
13	28,7	4,25	1:0,53	12,7	74,5	48,3	30
14	28,7	8,25	1:1,03	6,9	74,0	26,1	12
15	28,7	17,05	1:2,1	4,1	5,0	1,0	0,5

25

30

35

40

45

50

Редактор Н.Бобкова

Составитель М.Меркулова  
Техред М.Моргентал

Корректор Л.Патай

Заказ 1378

Тираж

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР  
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101

