



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

ДЛЯ СЛУЖЕБНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ ЭКЗ №

0110

(19) **SU** (11) **1376514** **A1**

(5D) 4 С 07 С 69/94, 67/333

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 4094560/31 04

(22) 11 07 86

(71) Институт органической химии АН
УССР

(72) В А Бондарь, Б С Драч,
Э С Козлов, А М Пинчук,
Л П Филоненко, Н П Чернухо,
В Н Завацкий, В В Маловик
и В Д Гринюк

(53) 547 587 4 07 (088 8)

(56) Ингольд И Теоретические основы ор
ганической химии — М, Мир, 1973, с 603
Патент Франции № 1504969,
кл С 07 С, опублик, 08 12 67

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОПРО
ПИЛОВОГО ЭФИРА 4,4 ДИБРОМБЕНЗИ
ЛОВОЙ КИСЛОТЫ

(57) Изобретение касается производства эфиров ароматических кислот, в частности получения изопропилового эфира 4,4 дибромбензиловой кислоты (ЭБК), используемого для борьбы с варроатозом пчел. Цель — упрощение процесса. Последний ведут из 4,4 дибромбензоила со спиртовой щелочью, (П) с последующей этерификацией 4,4 дибромбензиловой кислоты в присутствии кислотного катализатора (КТ). В качестве щелочи используют 1,15—1,2 молярный избыток КОН в среде абсолютного изопропилового спирта. Этерификации подвергают реакционную массу, а выделение ЭБК ведут обработкой водным раствором Na_2CO_3 (происходит осаждение). Данный способ позволяет включить 2 стадии: выделение промежуточной кислоты и перекристаллизацию целевого ЭБК при выходе последнего 75% и содержания его 99%.

(19) **SU** (11) **1376514** **A1**

Изобретение относится к способу получения изопропилового эфира 4,4'-дибромбензиловой кислоты (ИЭДББК), являющегося эффективным акарицидом, который применяется, в частности, для борьбы с варроатозом пчел

Целью изобретения является упрощение технологии получения ИЭДББК и повышение его выхода за счет изменения режимов проведения процесса

Для достижения цели 4,4'-дибромбензонил (ДББ) обрабатывают раствором едкого калия (1,15—1,20 моль на 1 моль ДББ) в абсолютном изопропиловом спирте, после чего полученный раствор 4,4'-дибромбензиловой кислоты (ДББК) в изопропиловом спирте непосредственно без выделения кислоты подвергают этерификации в присутствии кислотного катализатора с отделением водного спирта и полученный целевой продукт осаждают из реакционной массы водным раствором карбоната натрия

Небольшой избыток щелочи (15—20%) способствует завершению реакции. Дальнейшее увеличение количества щелочи не приводит к увеличению выхода целевого продукта

Превращение 4,4'-дибромбензоила в 4,4'-дибромбензиловую кислоту осуществляют в абсолютном изопропиловом спирте при небольшом избытке щелочи. Поэтому возможно совместить этот процесс с последующей этерификацией ДББК без ее выделения и сушки, так как в реакционной массе не накапливается вода. Дополнительно вводимый абсолютный изопропиловый спирт играет роль растворителя вместо абсолютного бензола на стадии этерификации. Целевой продукт из раствора в спирте осаждают водным раствором соды. Количество воды, добавляемое с раствором, подобрано так, что осаждается преимущественно целевой продукт, а примеси остаются в растворе

Пример 1 В 4-горлый реактор емкостью 1 л, снабженный обратным холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают 200 мл абсолютного изопропилового спирта (ГОСТ 9805—84), 17,8 г (0,32 моль, т.е. 1,19 моль на 1 моль ДББ) гидроксида калия и смесь перемешивают при 45—50°C до образования раствора. После охлаждения до комнатной температуры к раствору прибавляют 100 г (0,27 моль) ДББ и смесь кипятят 1 ч. Образовавшийся красно-коричневый раствор охлаждают до 8—10°C и постепенно в течение 30 мин подкисляют при перемешивании концентрированной серной кислотой до pH 3—2 (необходимо 15—16 мл H_2SO_4). Через 30 мин отфильтровывают выпавший осадок сульфата калия, промывают его два раза абсолютным изопропиловым спиртом порциями по

100 мл. К объединенному фильтрату прибавляют при перемешивании 20 мл концентрированной серной кислоты, раствор кипятят 4 ч, затем в течение 8 ч отгоняют 120—130 мл водного изопропилового спирта. Реакционную смесь охлаждают до 5—10°C, прибавляют к ней отогнанный изопропиловый спирт, а затем при перемешивании и охлаждении (температура не выше 10°C) медленно прибавляют 15%-ный водный раствор углекислого натрия (300—320 г) до pH 8—9. Реакционную массу перемешивают 30 мин, отфильтровывают выпавший ИЭДББК, промывают его 2 раза водой порциями по 100 мл и сушат. Выход 86 г (74% на ДББ), т.пл. 73—75°C. Содержание основного вещества 99% по данным анализа на основное вещество. Анализ заключается в измерении интенсивностей сигналов групп CH_3 в спектре ПМР полученного ИЭДББК и N-метилбензамида, навески которых растворены в дейтерохлороформе. Анализ производился на спектрометре Bruker WP-200 с разверткой 2 Гц/см.

При использовании в бензиловой перегруппировке 1,05 моль КОН на 1 моль ДББ выход целевого продукта 65%. Большие 1,20 моль на 1 моль ДББ количества КОН не приводят к увеличению выхода целевого продукта.

Пример 2 Бензильная перегруппировка, подкисление и отделение сульфата калия, его промывку проводят, как в примере 1. К объединенному фильтрату прибавляют 12,8 г катионита КУ 2-8, предварительно промытого абсолютным изопропиловым спиртом, смесь кипятят 2 ч, а затем отгоняют в течение 8 ч 150—160 мл водного изопропилового спирта. Реакционную смесь охлаждают до 20°C, отделяют катионит, промывают его отогнанным спиртом, а затем при перемешивании и охлаждении (температура не выше 20°C) прибавляют 260 г 2%-ного водного раствора углекислого натрия. Реакционную массу перемешивают 30 мин, отфильтровывают ИЭДББК, промывают его 2 раза водой порциями по 100 мл и сушат. Выход 87 г (75%), т.пл. 74—76°C, содержание основного вещества 99% по данным анализа на основное вещество.

Упрощение технологии по сравнению с известным способом заключается в исключении двух технологических стадий: стадии выделения ДББК и стадии перекристаллизации ИЭДББК.

Формула изобретения

Способ получения изопропилового эфира 4,4'-дибромбензиловой кислоты путем взаимодействия 4,4'-дибромбензоила со спиртовой щелочью, последующей этерификации

образующейся 4,4'-дибромбензиловой кислоты в присутствии кислотного катализатора и выделения целевого продукта, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса и повышения выхода целевого продукта, 4,4'-дибромбензоил обрабатывают раствором едкого кали, взятым в количест-

ве 1,15—1,20 моль на 1 моль 4,4'-дибромбензоила в среде абсолютного изопропилового спирта, после чего реакционную массу, содержащую 4,4'-дибромбензиловую кислоту, 5 подвергают этерификации и целевой продукт осаждают водным раствором карбоната натрия

Редактор А. Купрякова
Заказ 1895/ДСП

Составитель А. Евстигнеев
Техред И. Верес
Тираж 228

Корректор С. Черни
Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР по делам изобретений и открытий
113035, Москва Ж-35 Раушская наб., д. 4/5
Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4

