



УКРАЇНА

(19) UA (11) 36514 (13) A

(51) 6 C07C15/04, C07C15/24, C09K11/06

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПОХІДНИХ ПІРАЗОЛІНІЛНАФТАЛЕВОЇ КИСЛОТИ

(21) 99127167

(22) 28.12.1999

(24) 16.04.2001

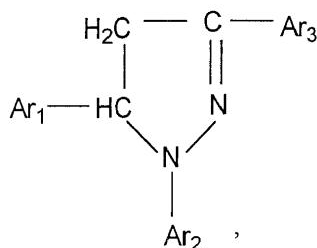
(33) UA

(46) 16.04.2001, Бюл. № 3, 2001 р.

(72) Шершуків Віктор Михайлович, Скрипкина Валентина Тихонівна

(73) Інститут монокристалів науково-технологічного концерну "Інститут монокристалів" НАН України

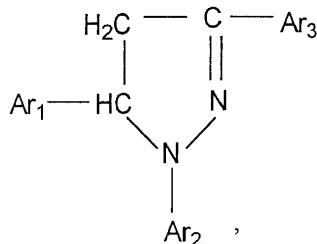
(57) Спосіб одержання похідних піразолініл-нафталенової кислоти загальної формули:

де Ar₁, Ar₂ – заміщений або незаміщений феніль-

ний радикал, який вміщує у п-положенні алкиліровану або ациліровану окси- або аміно- групи, або багатоядерний ароматичний радикал (нафтильний, біфенільний та інші),

Ar₃ – заміщений N-нафталімід або 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазол, який включає взаємодію 4-ацетилнафталенового ангідриду з органічними реагентами шляхом ряду послідовних перетворень з утворенням відповідного кетону, обробку його фенілгідрaziном або заміщеним фенілгідрaziном при нагріванні в середовищі розчинника та виділенні кінцевого продукту фільтруванням, який **відрізняється** тим, що вихідний 4-ацетил-нафталеновий ангідрид вводять в реакцію з відповідним ароматичним або гетероциклічним альдегідом в водно-лужному середовищі, дінат-рійову сіль циннаміл-нафталенової кислоти, яка утворюється, конденсують з заміщеним або незаміщеним ароматичним аміном, з утворенням відповідного кетону.

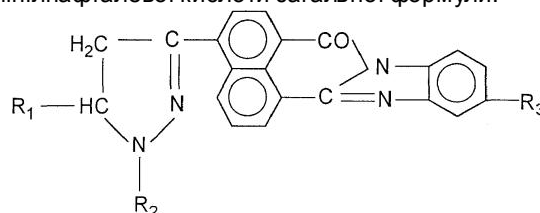
Винахід, який пропонується, відноситься до технології одержання похідних піразолініл-нафталенової кислоти загальної формули:

де: Ar₁, Ar₂ – заміщений або незаміщений фенільний радикал, який вміщує у п-положенні алкиліровану або ациліровану окси-, або аміно- групи, або багатоядерний ароматичний радикал,Ar₃ – заміщений N-нафталімід або 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазол.

Сполучення зазначеної загальної формули являються високоефективними органічними люмінофорами оранжево-, оранжево-червоної та червоної кольорової гами, та широко використовуються у різних областях науки й техніки. Поряд з традиційним їх застосуванням, в якості люмі-

несцентних складових барвників для пластмас та рідинних сцинтиляторів, вони також використовуються в гідрогеології при вивченні течії вод, для мітки промислових стоків хімічних виробництв, в якості робочих середовищ лазерів та ін.

Відомий спосіб одержання похідних піразолініл-нафталенової кислоти загальної формули:

де: R₁ – незаміщений або заміщений ароматичний, або гетероциклічний радикал;R₂ – незаміщений або заміщений ароматичний радикал;R₃ – алкіл, арил, алкоксигрупа, галоїди.

Сполуки зазначеної загальної формули являються органічними люмінофорами оранжево-червоного та червоного кольорів світін-

ня.

Добувають вищезазвані сполуки із продуктів конденсації 4-ацетилнафталенового ангідриду з незаміщеним або заміщеним о-фенілендіаміном в льодяній оцтовій кислоті. Внаслідок реакції утворюються жовто-зелені кристали, які відфільтровують і перекристалізують із оцтової кислоти. Оцетильне похідне 1,8-нафтоїлен-1,2-бензімідазолу, яке утворилось, вводять в реакцію з ароматичним або гетероциклічним альдегідом в середовищі етилового спирту та їдкого натру, перемішують при кімнатній температурі, розбавляють водою. Осад, який при цьому випав, відфільтровують і перекристалізують із оцтової кислоти. Одержують ненасичений кетон. Після цього ненасичений кетон обробляють фенілгідрازیном або його заміщеним в льодяній оцтовій кислоті при кипінні, розчин охолоджують, а кристали, які випали, відфільтровують, промивають на фільтрі метанолом і сушать. Продукт, який одержали являє собою червоні або темно-червоні кристали, які розчиняються в звичайних органічних розчинниках та не розчиняються у воді.

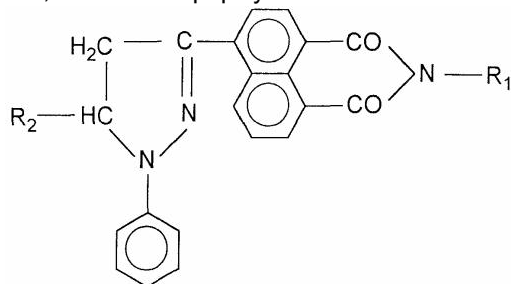
Вихід кінцевого технічного продукту від 62 до 85%

λ макс. люмін. в толуолі від 598 до 610 нм

λ макс. люмін. в кристалах від 620 до 670 нм

(див. а.с. СРСР №179324, С09d)

Описано також спосіб одержання люмінофорів – похідних піразолініл-нафталенової кислоти, загальної формули:



де: R₁, R₂ – незаміщені або заміщені ароматичні радикали. Сполуки вищезазначеної структури являються органічними люмінофорами оранжевого, оранжево-червоного та червоного кольорів світіння.

Спосіб їх одержання полягає в тому, що на першій стадії синтезу суміш із 4-ацетил-нафталенового ангідриду, аніліну та льодяної оцтової кислоти кип'ятять, реакційну суміш охолоджують, кристали сірого кольору, які випали, відфільтровують, обробляють розчином соляної кислоти, гарячим розчином соди і перекристалізують із оцтової кислоти. Одержують ацетильне похідне фенілімід-4-ацетилнафталенової кислоти.

На другій стадії – фенілімід-4-ацетилнафталенової кислоти, який одержали, перетворюють в ненасичений кетон. Для цього фенілімід-4-ацетилнафталенової кислоти, етиловий спирт, розчин їдкого натру та бензальдегід перемішують при

кімнатній температурі. Осад, який випав, відфільтровують, промивають водою до нейтральної реакції на лакмус, сушать та перекристалізують із толуолу.

Одержують жовті кристали.

На третій стадії синтезу ненасичений кетон, який одержали, обробляють при кипінні фенілгідрازیном в суміші етилового спирту та розчину їдкого натру. Кристали, які випали при охолодженні розчину, відфільтровують, промивають водою до нейтральної реакції, обробляють спиртом при кипінні.

Продукт, який одержали, очищають хроматографуванням із толуольного розчину.

Добувають кінцевий продукт у вигляді червоних кристалів. Вихід від 57 до 64%.

Кристали розчиняються в органічних розчинниках та не розчиняються у воді λ макс. люмінесценції в толуолі 570 нм (див. а.с. СРСР №196873, С09d).

Способи одержання по зазначених а.с. являються однотиповими, з тією тільки різницею, що для одержання люмінофорів оранжево-червоного світіння 4-ацетилнафталеновий ангідрид обробляють аніліном (а.с.196873), а для одержання люмінофорів червоного кольорів світіння 4-ацетилнафталеновий ангідрид вводять в реакцію з о-фенілендіаміном.

У зв'язку з зазначеним вище обидва способи мають однакові недоліки, а саме:

А) Низька якість кінцевого продукту.

В кінцевому продукті міститься значна кількість домішок, в основному з незаміщеної нафталенової кислоти, які надають зелену люмінесценцію. Наявність таких домішок в кінцевому продукті обумовлена самим способом його отримання, оскільки під час одержання продукту в режимі способу-прототипу не відбувається очищення вихідного продукту 4-ацетилнафталенової кислоти від незаміщеної нафталенової кислоти, яка являється супутнім компонентом технічного продукту.

Очищення продукту від вказаних домішок пов'язано з трудностю проведення процесу, матеріальними затратами та суттєвими втратами цільового продукту.

Для одержання люмінофорів високої якості потрібна хроматографічне очищення продукту, в процесі якої можлива втрата від 30 до 40% кінцевого продукту.

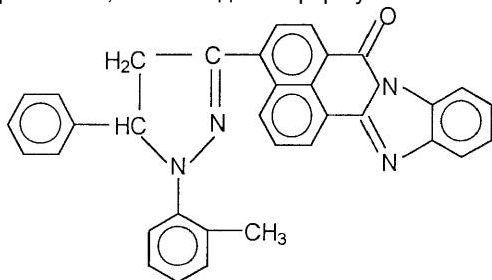
В описах а.с. виходи кінцевих продуктів різноманітної кольорової гами червоних відтінків зазначені від 62 до 85%. Однак фактичний вихід продукту, здатного до застосування після очищення $\approx 35 \div 50\%$.

Б) Складність та трудомісткість процесу.

При отриманні люмінофорів оранжево-, оранжево-червоного та червоного кольорів кожен раз потрібно отримувати відповідні півпродукти, тобто відповідне ацетильне похідне. Так, для отримання люмінофорів оранжевого кольору світіння 4-ацетилнафталеновий ангідрид конденсують з аніліном, з утворенням фенілімід-4-ацетилнафталенової кислоти, при отриманні люмінофорів червоних кольорів 4-ацетилнафталеновий ангідрид конденсують з о-фенілендіамідом з утворенням 4(5)-ацетил-1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолу, що ускладнює та здорожує процес.

Крім цього, процес ускладнюється очищенням півпродуктів як на стадіях синтезу півпродуктів, так і кінцевого продукту.

Існує також спосіб одержання люмінофорів близької структури та області світіння до способу, який заявляється, він полягає в тому, що здійснюють конденсацію 4-циннамоїн-1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолу з о-толілгідразиним в середовищі оцтової кислоти при кипінні, тобто відповідно способу, який згаданий вище. Утворений осадок відфільтровують, висушують і здійснюють очищення хроматографуванням. Одержують 4-[1-(2-метилфеніл)-5-феніл-2-піразолініл-3]-1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазол формули:



Отримані сполуки флуоресціюють в оранжево-червоної області спектра, володіють великим Stokesовим сдвигом.

λ макс. погл. в толуолі 470 нм;

λ макс. люмін. в толуолі 595 нм.

(а.с. СРСР №1148291, С09КП/06; С09Д231/06)

За прототип вибрано спосіб, який описано в а.с. 179324, у зв'язку з тим, що він має більш широкий захист і не втратив своєї актуальності до цього часу.

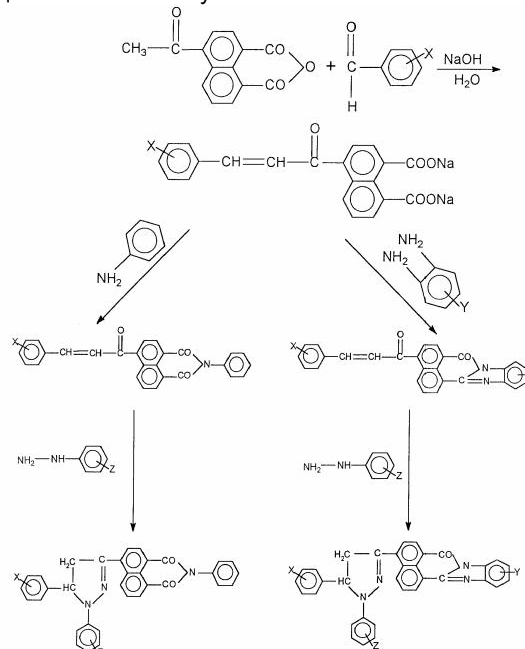
Завдання винаходу полягало в розробці способу одержання похідних піразолінілнафталенової кислоти зазначеної формули, який дозволив би за рахунок змін послідовності технологічних операцій та умов їх проведення, значна спростити процес, знизити його трудомісткість, підвищити вихід та якість (чистоту) цільового продукту.

Зазначена задача досягається тим, що у відомому способі, який включає взаємодію 4-ацетилнафталенового ангідриду з органічними реагентами шляхом ряду послідовних перетворень з утворенням відповідного кетону, обробку його фенілгідрaziном або заміщеним фенілгідрaziном при нагріванні в середовищі розчинника та виділення отриманого при цьому продукту фільтруванням, відповідно винаходу спочатку вихідний 4-ацетилнафталеновий ангідрид вводять в реакцію з відповідним ароматичним або гетероциклічним альдегідом в водно-лужному середовищі, дінатрієву сіль циннамоїлнафталенової кислоти, яка утворюється, конденсують з заміщеним або незаміщеним ароматичним аміном з утворенням відповідного кетону, а потім – аналогічно прототипу – фенілгідрaziном з виділенням кінцевого продукту, який утворюється.

Проведення процесу з зміною послідовності технологічних стадій та умова їх синтезу, а саме, взаємодією 4-ацетилнафталенового ангідриду не з ароматичним аміном (відповідно прототипу), а з ароматичним альдегідом дає можливість позбавитися домішок незаміщеної нафталенової кислоти, які вміщуються в ньому в значній кількості. В створених умовах проведення реакції, вона не підлягає

хімічній взаємодії з ароматичним альдегідом (на відміну від аміну по прототипу) і у вигляді розчину її натрієвої солі вилучається із реакційної суміші в процесі фільтрації дінатрієвої солі циннамоїлнафталенової кислоти, яка утворюється, яка практично не розчинюється в реакційному водно-лужному середовищі. У зв'язку з цим, під час подальшої конденсації циннамоїлнафталенової кислоти з ароматичним аміном усувається значна кількість побічних продуктів. Крім цього, дінатрієва сіль циннамоїлнафталенової кислоти, яка утворюється, являється спільним напівпродуктом для одержання люмінофорів червоної кольорової гами.

Так, при взаємодії її з аніліном одержують фенілімід 4-циннамоїлнафталенової кислоти, а при взаємодії з о-фенілендіаміном-4(5)циннамоїл-1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазол. Це дозволяє відмовитися від добування проміжного продукту для кожної кольорової гами, що сприяє значному поліпшенню процесу. Спосіб, який пропонується, здійснюють за наступною схемою:



Обробка 4-ацетилнафталенового ангідриду відповідним альдегідом в водно-лужному середовищі з утворенням дінатрієвої солі 4-циннамоїлнафталенової кислоти.

Обробка дінатрієвої солі 4-циннамоїлнафталенової кислоти відповідним аміном (моно або діаміном) з утворенням "халкону".

Взаємодія відповідного "халкону", який одержано, з фенілгідрaziном або його заміщеним в середовищі розчинником.

Виділення кінцевого продукту, який утворюється, фільтруванням із реакційної суміші.

Очищення продукту хроматографуванням.

Конкретні приклади реалізації способу:

Приклад 1

Одержання 4-(1,5-дифеніл-2-піразолініл-3)-N-фенілнафталіміду.

Суміш, яка складається із 10,8 г 4-ацетилнафталенового ангідриду (який одержано ацетилюванням аценафтену оцтовим ангідридом в присутності безводного хлористого цинку та окисленням ацетилнафтену, який утворився, двоохромово-

кислим натрієм), 5,3г бензальдегіду, 120мл 4,4%-ного розчину їдкою натру перемішують при кімнатній температурі протягом 3 годин. Осад динатрової солі 4-цинамоїлнафталевої кислоти, який випав, фільтрують і промивають спиртом.

15,79г динатрової солі 4-цинамоїлнафталевої кислоти, 4,89г аніліну та 60мл оцтової кислоти кип'ятять протягом 6 годин. Реакційну масу охолоджують до кімнатної температури (20°C). Осад, який випав фільтрують, на фільтрі промивають водою та гарячим спиртом.

Суміш, яка складається із 12,1г 4-цинамоїл-N-нафталіміду, 4,26г фенілгідазину, 100мл етилового спирту та 6мл 10% розчину лугу кип'ятять протягом 6 годин, охолоджують до 20°C. Осад, який випав відфільтровують, промивають водою, потім спиртом. Одержано продукт у вигляді червоних кристалів, температура плавлення 221÷223°C, які розчиняються у звичайних органічних розчинниках, та не розчиняються у воді. Вихід 11,24 г(75 %).

λ макс. люмінесценції в толуолі 570nm.

Приклад 2

Одержання 4-[1-феніл-5-(4-метоксифеніл)піразолініл-3]-N-фенілнафталіміду.

Добувають та очищують аналогічно прикладу1. Вихідні продукти: 4-ацетилнафталевий ангідрид – 10,8г, анісовий альдегід – 6,12г, анілін – 4,89г, фенілгідазин – 4,1г.

Отриманий продукт – темно-червоні кристали, розчиняються у звичайних органічних розчинниках, не розчиняються у воді. Температура плавлення – 215 °C. Вихід 12,13г (80%).

λ макс. люмінесценції в толуолі 575nm.

Приклад 3

Одержання 4-[(1,5-дифеніл-2-піразолініл-3)-N-(4-метоксифеніл)]-нафталіміду.

Добувають та очищують аналогічно прикладу1. Вихідні продукти: 4-ацетилнафталевий ангідрид – 21,6г, бензальдегід – 9,54г, n-анізидин – 13г, фенілгідазин – 10,3г.

Вихід кінцевого продукту із 31,54г відповідного ненасиченого кетону – 31,6г (83%).

Кристали червоного кольору мають температуру плавлення 268 °C, розчиняються у звичайних органічних розчинниках, не розчиняються у воді.

λ макс. люмінесценції в толуолі – 570 nm.

Приклад 4

Одержання 4-[1-(2-нафтіл)-5-(4-метоксифеніл)-2-піразолініл-3]-N-фенілнафталіміду.

Добувають та очищують аналогічно прикладу 1. Вихідні продукти: 4-ацетилнафталевий ангідрид – 10,8г, анісовий альдегід – 6,12г, анілін – 4,89г, та нафтілгідазин – 7,48г.

Продукт, який одержано, являє собою темно-червоні кристали з температурою плавлення 202 ÷ 205°C. Розчиняються у звичайних органічних розчинниках, не розчиняються у воді. Вихід 15,65г (75%).

λ макс. люмінесценції в толуолі 617 nm.

Приклад 5

Одержання 4-[1-(4-карбометоксифеніл)-5-(4-метоксифеніл-2-піразолініл-3)]-N-Фенілнафталіміду.

Одержують та очищують цю сполуку аналогічно прикладу 1. Вихідні продукти: 4-ацетилнафталевий ангідрид – 10,8г, анісовий альдегід –

6,12г, анілін – 4,89г, 4-карбометоксифенілгідазин – 7,86г. Продукт, який одержано являє собою кристал і оранжевого кольору з температурою плавлення 255÷257°C, які розчиняються у звичайних органічних розчинниках, не розчиняються у воді. Вихід – 17,15 г (81%).

λ макс. люмінесценції в толуолі – 570 nm.

Приклад 6

Одержання 1,5-дифеніл-3-(1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолил-4)-2-піразоліну.

Одержують та очищують цей продукт аналогічно прикладу 1. Вихідні продукти: 4-ацетилнафталевий ангідрид – 10,8г, бензальдегід – 5,25г, o-фенілендіамін – 5,68г, фенілгідазин – 4,43г. Кінцевий продукт являє собою кристали червоного кольору з температурою плавлення 262÷ 263 C, які розчиняються у звичайних органічних розчинниках, не розчиняються у воді. Вихід 12,22г (79%).

λ макс. люмінесценції в толуолі 598 nm.

Приклад 7

Одержання 1-феніл-5-(4-метоксифеніл)-3-[1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолил-4]-2-піразоліну.

Одержують та очищують аналогічно прикладу1. Вихідні продукти: 4-ацетилнафталевий ангідрид – 10,8г, анісовий альдегід – 6,12 г, o-фенілендіамін – 5,68г, фенілгідазин – 4,6г.

Кінцевий продукт являє собою кристали червоного кольору з температурою плавлення 242÷ 243°C, які розчиняються у звичайних органічних розчинниках, не розчиняються у воді. Вихід продукту із 14,1 г відповідного ненасиченого кетону 13,98г (82%).

λ макс. люмінесценції в толуолі – 600 nm.

Приклад 8

Одержання 1-феніл-5-фурфурол-3-(1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолил-4)-2-піразоліну.

Одержують та очищують аналогічно прикладу1. Вихідні продукти: 4-ацетилнафталевий ангідрид – 10,8г, фурфурол – 4,78г, o-фенілендіамін – 5,18г, фенілгідазин – 4,04г. Кінцевий продукт являє собою кристали темно-коричневого кольору з температурою плавлення 251÷ 252°C, які розчиняються у звичайних органічних розчинниках, не розчиняються у воді. Вихід – 10,35г (75%).

λ, макс. люмінесценції в толуолі – 595nm.

Приклад 9

Одержання 1-феніл-5-(4-диметиламінофеніл)-3-[1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолил-4]-2-піразоліну.

Одержують та очищують аналогічно прикладу 1. Вихідні продукти: 4-ацетилнафталевий ангідрид – 10,8г, 4-диметиламінобензальдегід – 7,37г, o-фенілендіамін – 5г, фенілгідазин – 3,78г.

Кінцевий продукт являє собою кристали червоного кольору з температурою плавлення 256 ÷258°C, які розчиняються у звичайних органічних розчинниках, не розчиняються у воді. Вихід кінцевого продукту із 11,95г відповідної ненасиченої сполуки 11,5г (80%), λ, макс. люмінесценції в толуолі 610 nm.

Приклад 10

Одержання 1-феніл-5-(4-метоксифеніл)-3-(1,8-нафтоїлен-1',2'-нафтімідазолил-4)-2 піразоліну.

Одержують та очищують аналогічно прикладу1. Вихідні продукти: 4-ацетилнафталевий ангідрид – 10,8г, анісовий альдегід – 6,12г, o-нафтілендіамін – 8,31г, фенілгідазин - 4,54г.

Кінцевий продукт являє собою темно-червоні кристали з температурою плавлення $238\pm 240^{\circ}\text{C}$, які розчиняються у звичайних органічних розчинниках, не розчиняються у воді. Вихід – 14,4г(78%), λ макс. люмінесценції в толуолі – 604 нм.

Як видно з опису заявки та прикладів реалізації, запропонована послідовність проведення операцій способу, та створені для цього умови, дозволили розробити технологічний процес одержання похідних піразолінілнафталевої кислоти (люмінофорів оранжево-, оранжево-червоної та червоної кольорової гами), який, порівняно з прототипом, являється більш простим та більш технологічним у зв'язку з тим, що, по-перше, дінатрійова сіль цинамоїлнафталевої кислоти являється загальним напівпродуктом для синтезу люмінофорів необхідного кольору і не треба здобувати аце-

тильні похідні для кожної кольорової гами, по-друге, відпала необхідність (в очистці) від домішок напівпродуктів на стадіях синтезу. Все це дозволило суттєво знизити матеріальні та трудові витрати.

У зв'язку з зазначеним удосконаленням процесу, кінцевий продукт, який утворюється, практично вільний від домішок, що підвищує якість кінцевого продукту.

Оскільки скоротились втрати на стадіях одержання напівпродуктів (не потрібна очистка) збільшився вихід чистого кінцевого продукту до 80 %, по прототипу – 50 %.

На даний час розроблено напівпромислову технологію добування цільових продуктів різної кольорової гами.

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2001 р. Формат 60x84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
