



УКРАЇНА

(19) UA (11) 51162 (13) A

(51) 6 C07C49/786, C07C51/00

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

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ БЕНЗОФЕНОНДИКАРБОНОВИХ КИСЛОТ ТА ЇХ ДИХЛОРАНГІДРИДІВ ІЗ ДИТОЛІЛМЕТАНУ

1

2

(21) 2002010539

(22) 22 01 2002

(24) 15 11 2002

(46) 15 11 2002, Бюл. №11, 2002р

(72) Буря Олександр Іванович, Сучилина-Соколенко Світлана Петрівна, Соколенко Володимир Впальович

(73) Буря Олександр Іванович, Сучилина-Соколенко Світлана Петрівна, Соколенко Володимир Впальович

(57) 1 Спосіб одержання бензофенондикарбонowych кислот та їх дихлорангидридів з дитолілметану, який відрізняється тим, що суміш ізомерів дитолілметану хлорують при освітленні та температурі 60 - 75°C газоподібним хлором в розчині тетрахлорметану, охолоджують, відфільтровують кристалічний осад ω-октахлор-4,4'-дитолілметану, а з фільтрату після відгонки розчинника відокремлюють осад, наприклад, фільтруванням, ω-гексахлор-2,4'-дитолілметану, осади після очистки звичайним шляхом кип'ятять в оцтовій кислоті ω-октахлор-4,4'-дитолілметан в присутності каталізаторів кислот Льюїса, а ω-гексахлор-2,4'-дитолілметан – в присутності азотної кислоти, з наступним фільтруванням, промивкою та сушінням, отримуючи 4,4'- та 2,4'-бензофенондикарбонowych кислот, які при взаємодії з ω-октахлор-4,4'-дитолілметаном в присутності каталізаторів кислот Льюїса при температурах 140

- 200°C утворюють дихлорангидриди відповідних кислот

2 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що при кип'ятінні в оцтовій кислоті ω-октахлор-4,4'-дитолілметану в відсутності каталізаторів з кількісним виходом утворюється ω-гексахлор-4,4'-дитолілкетон, який при додаванні каталізатора кількісно перетворюється в 4,4'-бензофенондикарбонovou кислоту

3 Спосіб за пп 1 - 2, який відрізняється тим, що як каталізатор ацидолізу використовують хлорид цинку

4 Спосіб за пп 1 - 3, який відрізняється тим, що як каталізатор одержання дихлорангидриду 4,4'-бензофенондикарбоновой кислоти використовують хлорид заліза(III)

5 Спосіб за пп 1 - 4, який відрізняється тим, що процес хлорування суміші ізомерів дитолілметану ведуть у послідовно з'єднаних трьох реакторах

6 Спосіб за пп 1 - 5, який відрізняється тим, що в процесі використовують 98%-ву оцтову кислоту

7 Спосіб за пп 1 - 6, який відрізняється тим, що проводять хлорування чистого 4,4'-дитолілметану, який попередньо виморожують із суміші ізомерів дитолілметану

8 Спосіб за пп 1 - 7, який відрізняється тим, що хлорування суміші або індивідуальних ізомерів дитолілметану проводять при відсутності тетрахлорметану і температурі 100 - 120°C

Винахід належить до галузі одержання дикарбонowych ароматичних кислот та їх дихлорангидридів, а саме, до одержання 2,4'- і 4,4'-бензофенондикарбонowych кислот та їх дихлорангидридів, що широко використовуються як мономер для синтезу термостійких світлочутливих полімерів [див Сучилина С. П. Исследования в области синтеза полиамидов с повышенной термостойко-

стью методом низкотемпературной поликонденсации в среде диполярных апротонных растворителей - Канд. дис., Днепропетровск, 1974 - 131с, Соколенко В. Н., Сучилина С. П. Гетерофазный способ синтеза ароматических бензофенонполиарилатов - Композиционные полимерные материалы (Міжвідзб. наукових праць АН України) - К.: Наукова думка - 1993 - Вып. 55 - С. 58 -

(13) A

(11) 51162

(19) UA

62, Бура А. И., Сучилина-Соколенко С. П. Цикло-содержащие гетероцепные полимеры - Придніпровський науковий вісник - Дн-ськ Наука і освіта Хімія, №121(188), 1998 - С 11 – 24], в виробництві барвників, сенсibilізаторів, джерел парамагнітних сполук та флуоресценції [див Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии - В 2-х кн., книга 2 - М. Химия, 1970р - 824с], хімікатів для захисту тканин, пластмас, гуми від руйнуючої дії світла та ультрафіолетової і короткохвильової частини спектру [див Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров - пер с англ / Под ред Н. М. Эмануэля - М. Мир, 1978 - 625с], проміжних речовин в органічному синтезі та одержанні алкідних смол, лаків [див Соколенко В. Н. Исследования в области синтеза мономеров и полимеров на основе дитолілметана - Канд. дис., Дн-ск, 1969 - 205с], фотохімії [див Роберте Д., Касерио М. Основы органической химии - пер с англ - в 2-х кн., книга 2 / Под ред А. Н. Несмеянова - М. Мир, 1978 - 886с], із технічного дитолілметану, який використовується в техніці як теплоносіть.

Відомі способи одержання бензофенондикарбонових кислот з дитолілметанів шляхом окислення біхроматом калію в сірчаній кислоті або окисленням 4,4'-диметилбензофенона хромовим ангідридом в оцтовій кислоті, розведеної азотною кислотою [див Патент США №2806059, Staudinger H., Shar K., Chem. Ben., т. 44, 1911год, с. 1632 "Исследование реакций ω-полихлорированных ароматических углеводородов с кислотами"]. Отримують суміш моно- та дикарбонових кислот. Вихід низький.

Близьким технологічним аналогом способу одержання ароматичних дикарбонових кислот та їх дихлорангідридів з коксохімічної сировини є спосіб одержання дихлорангідридів ізопталевої та терефталевої кислоти конденсацією з ω-гексахлор-п-кіслолом [див Мощинская Н. К., Ващук В. Я. Изв. ВУЗ СССР, Химия и хим. технология, т. 15, №3, 1972, с. 418 – 421], який, в свою чергу, отримували вичерпним хлоруванням п-кіслолу на світлі, однак ці дихлорангідриди не можуть бути використані як мономери для одержання світлочутливих полімерів.

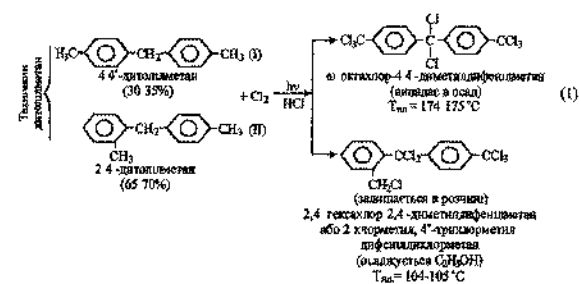
Прототипом способу одержання 2,4'- та 4,4'-бензофенондикарбонових кислот та їх дихлорангідридів із дитолілметану є спосіб [див Мощинская Н. К., Силин Н. Ф., Дмитренко Е. Е., Либберзон В. А., Локшин Г. Б., Курчатина А. М. Получение ароматических дикарбоновых кислот и их хлорангидридов. Нефтехимия, 1962, т. 2, вып. 4, с. 541 – 549] суть якого полягає в тому, що технічний дитолілметан, що представляє собою суміш 2,4'- та 4,4'-диметилдифенілметанів, окислюють спочатку розведеною азотною кислотою до ізомерних дитолілкетонів, які за допомогою виморожування розділяють на індивідуальні ізомери, потім кожен ізомер окремо окислюють хромовим ангідридом в суміші сірчаної та льодяної оцтової кислот при кип'ятінні або при 170°C і тиску 30 - 40 атм. Найкращий вихід 4,4'-бензофенондикарбонової кислоти не перевищує 80%. Її дихлорангідрид отримують обробкою хлористим тіонілом в піридині, вихід 80 - 85%.  $T_{пл} = 130 - 137^{\circ}\text{C}$ . 2,4'-

Бензофенондикарбонову кислоту отримували окисленням 4'-метилбензофенонкарбонової-2-кислоти розчином перманганату калію в лужному середовищі з низьким виходом. Недоліком цього способу є використання різних дорогих окисників, складність очистки, наявність додаткових стадій розділення ізомерів та одержання дихлорангідриду 4,4'-бензофенондикарбонової кислоти.

В основу винаходу поставлено задачу одержання цільових продуктів зручним синтезом і з високими виходами за рахунок недорогих реагентів (хлору, оцтової кислоти), зниження температури синтезу та каталізаторів - галогенідів металів перемінної валентності, використовуючи безпосередньо продукт коксо-хімічного виробництва - технічний дитолілметан (суміш ізомерів).

Покладене завдання вирішується таким чином.

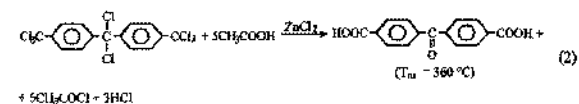
1. Хлорування суміші ізомерів дитолілметану проводять газоподібним хлором на світлі в чотирьоххлористому вуглеці при температурі 70°C за схемою (1).



Зменшення надлишкових витрат хлору досягнуто за рахунок послідовного з'єднання трьох реакторів.

2. Відфільтровування кристалічного ω-октахлор-4,4'-диметилдифенілметану. Виходи 4,4'-ізомеру - 85 - 88%, 2,4'-ізомеру - 95 - 98%.

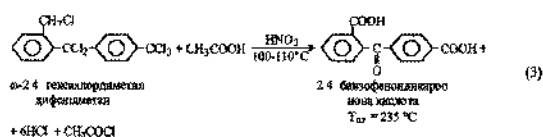
3. Ацидолиз ω-октахлор-4,4'-диметилдифенілметану (або 2,4'-гексахлор-2,4'-диметилдифенілметану) безводною або водною оцтовою кислотою при температурі 100 - 105°C в присутності в якості каталізаторів кислот Льюїса ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) з виділенням хлористих ацетилю та водню за схемою (2).



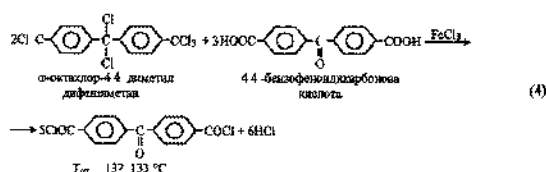
При використанні водної оцтової кислоти єдиним побічним продуктом є гідро-хлорид. Вихід цільового продукту 95 - 98%.

4. Ацидолиз ω-2,4'-гексахлордиметилдифенілметану в присутності  $\text{HNO}_3$ . Для одержання 2,4'-бензофенондикарбонової кислоти фільтрат після хлорування кип'ятять з 98%-ною оцтовою кислотою в присутності 56%-ної азотної кислоти при температурі 100 - 110°C з послідовним фільтруванням, промивкою та сушкою. Реакція процесу

представлена рівнянням (3)

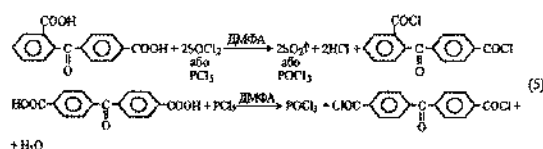


5 Дихлоранглідрид 4,4'-бензофенондикарбонової кислоти отримують за реакцією (4) шляхом прямого нагрівання суміші до температури 130 - 180°C на протязі 1-2-х годин в присутності катализаторів кислот Льюїса за схемою (4)



Очистку здійснюють послідовною вакуум-перегонкою з цього ж реактора. Вихід цільового продукту 93 - 98%

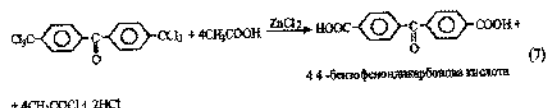
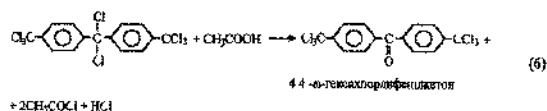
6 Дихлоранглідрид 2,4'- та 4,4'-бензофенондикарбонових кислот отримують відомими способами взаємодії самої кислоти з PCl<sub>5</sub> (п'ятихлористим фосфором) або SOCl<sub>2</sub> (хлористим тионілом) в середовищі N,N-диметилформаміду або піридину [див Сучилина С П Исследования в области синтеза полиамидов с повышенной термостойкостью методом низкотемпературной поликонденсации в среде диполярных апротонных растворителей - Канд дис, Днепропетровск, 1974 - 131с] за схемою (5)



Крім того, пропонується хлорування індивідуального 4,4'-дитолілметану, який попередньо виділяють з технічного шляхом виморожування

Без катализаторів ацидолиз ω-полігалогенпохідних дитолілметану не призводить до синтезу дикарбонових кислот, але дає можли-

вість з кількісним виходом одержати за схемою (6) ω-гексахлор-4,4'-дитолілкетон, з якого в тому ж реакторі, з додаванням катализаторів кислот Льюїса (ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, MnCl<sub>2</sub>) одержують за схемою 7 4,4'-бензофенондикарбонову кислоту



Отже, запропонований спосіб одержання 2,4'- та 4,4'-бензофенондикарбонових кислот та їх дихлоранглідридів з дитолілметану, згідно винаходу, дозволяє скоротити число стадій, зменшити кількість побічних продуктів, уникнути використання дорогих окисників і в м'яких умовах одержувати цільові продукти з високими виходами. Крім того, винахід включає одержання та ідентифікацію проміжних продуктів хлорування, ацидолізу з високими виходами, що дає можливість їх незалежного використання в органічному синтезі

Будову проміжних та цільових сполук підтверджено даними ІЧ-спектроскопії, результатами елементного аналізу та додатковими аналізами на вміст хлору, близькістю температур плавлення проміжних і цільових продуктів (табл 1) до відомих з літератури [див Сучилина С П Исследования в области синтеза полиамидов с повышенной термостойкостью методом низкотемпературной поликонденсации в среде диполярных апротонных растворителей - Канд дис, Днепропетровск, 1974 - 131с, Соколенко В Н Исследования в области синтеза мономеров и полимеров на основе дитолілметана - Канд дис, Дн-ск, 1969 - 205с, Патент США №2806059, Staudinger H, Sblar K, Chem Ber, т 44, 1911год, с 1632 "Исследование реакций ω-полихлорированных ароматических углеводородов с кислотами", Мощинская Н К, Силин Н Ф, Дмитренко Е Е, Либерзон В А, Локшин Г Б, Курчатина А М Получение ароматических дикарбоновых кислот и их хлорангидридов Нефтехимия, 1982, т 2, вып 4, с 541 - 549]

Таблиця 1 Характеристика одержаних проміжних та цільових продуктів

№ п/п	Структурна формула	Назва	Молекулярна формула, маса	Елементний аналіз найдено/обчислено				Т <sub>пл</sub> °С визнач./літ	Вихід, %	ІЧ-спектр, ν, δ (см <sup>-1</sup> )
				C	H	Cl	число нейтра- лізації мг-КОН			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1		ω-октахлор-4,4'- диметилдифеніл- метан або ω- октахлор-4,4'- дитолілметан	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> , 471,85	38,16 38,20	1,80 1,70	59,99 60,10	—	174 – 175 —	93,3	ν(CCl <sub>2</sub> )=1230, 1210, δ(CCl <sub>2</sub> )=1200, 765, 756
2		ω-гексахлор-2,4'- диметилдифеніл- метан або ω- гексахлор-2,4'- дитолілметан	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> , 403,0	44,7 44,9	2,03 2,11	52,9 53,0	—	104 – 105 —	95,4	ν(C-Cl)=1198, 1201, 2110, 1230, δ(CCl <sub>2</sub> )=1230, 763, 748
3		4,4'-бензофенон- дикарбонова кислота	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> , 270,24	66,47 66,60	3,83 3,73	—	414,11 415,25	360(сублімується) 360	97,8– 99,2	ν(C=O)=1709, ν(C=O)=1661, δ(C-C)=1275, 1294; δ(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )=944, δ(симетрич. бензенов.)=805

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
4		2,4'-бензофенон- дикарбонова кислота	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> , 270,24	66,31 66,60	3,90 3,73	—	414,07 415,25	235 234 – 235	91,8	ν(C=O)=1715, ν(C=O)=1666, δ(C-C)=1312, 1297, δ(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )=948, δ(симетрич. бензенов.)=807, δ(асиметрич. бензенов.)=773,
5		дихлорангидрид- 4,4'-бензофенон- дикарбонової кислоти	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 307,14	—	—	22,93 23,08	—	133 132 – 133	90,1	—
6		дихлорангидрид- 2,4'-бензофенон- дикарбонової кислоти	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 307,14	—	—	22,97 23,08	—	103 102	73,1	—
7		ω-гексахлор-4,4'- диметилбензо- фенон або ω- гексахлор-4,4'- дитолілкетон	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O, 417,0	43,12 43,20	1,97 1,90	50,72 51,00	—	199 – 200 —	100	ν(C=O)=1674, δ(C-C)=1305, 1285, δ(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )=943, δ(симетрич. бензенов.)=807, δ(CCl <sub>2</sub> )=1200, 734, 727

Сутність запропонованого винаходу ілюструється наведеними нижче прикладами

## Приклад 1

## А ω-Октахлор-4,4'-дитолілметан

В реактор із зворотнім холодильником, барботером та термометром завантажують 196мас частин(1моль) суміші ізомерних дитолілметанів, яка містить 35% 4,4'-ізомеру, розчиняють в 800мас частинах тетрахлорметану та хлорують газоподібним хлором через барботер зі скляною пористою пластиною при освітленні ртутно-кварцевою лампою та температурі 60 - 75°C(за рахунок екзотермії)

Про закінчення хлорування свідчить припинення виділення гідрохлориду та проскок хлору в систему для поглинання гідрохлориду Термін хлорування 12годин

Після охолодження до кімнатної температури з реакційної суміші 1 випадає білий кристалічний осад ω-октахлор-4,4'-дитолілметану Осад відфільтровують, промивають гарячим етанолом(одержують фільтрат 1), сушать Вихід 4,4'-ізомеру 145мас частин(85 - 88% від вмісту в суміші ізомерних дитолілметанів (Т<sub>пл</sub> = 174 - 175°C, М м ,

в діоксані найдено криоскопією 472,16, обчислено 471,85)

## Б 4,4'-бензофенондикарбонова кислота

В реактор з мішалкою, зворотнім холодильником, термометром завантажують 118мас частин(0,25моль) ω-октахлор-4,4'-дитолілметану, 600мас частин 98%-ної оцтової кислоти та 3,4мас частин(0,025моль) безводного хлориду цинку Реакційну суміш ІІ нагрівають при перемішуванні до кипіння(до розчинення ω-октахлор-4,4'-дитолілметану та початку виділення гідрохлориду) Через 10 хвилин починає випадати 4,4'-бензофенондикарбонова кислота Реакцію закінчують після повного припинення виділення гідрохлориду(2 - 2,5 години) Виділяється 70 - 72мас частини гідрохлориду Після охолодження реакційної суміші ІІ осад 4,4'-бензофенондикарбонової кислоти відфільтровують(одержують фільтрат ІІ), відмивають від оцтової кислоти та хлориду цинку, сушать

Вихід 66мас частин(97,7% від теоретичного, Т<sub>пл</sub> > 360°C, сублімується)

В Дихлорангидрид 4,4'-бензофенондикарбонової кислоти

В реактор з мішалкою, термометром та повітряним холодильником завантажують 472мас частини(1моль)  $\omega$ -октахлордитопілметану та 405мас частин(1,5моль) 4,4'-бензофенондикарбонової кислоти, 4,875мас частин(0,03моль) безводного хлорного заліза. Суміш III нагрівають до температури 140 - 180°C. За ходом реакції слідкують за кількістю виділення гідрохлориду. Після припинення його виділення суміш III витримують на протязі 0,5 - 1 год та відганяють дихлорангдрід 4,4'-бензофенондикарбонової кислоти під вакуумом 2 - 3мм рт.ст. або перекристалізують з діоксану чи бензолу, звільняючись гарячим фільтруванням від супутнього поліангдриду.

Вихід 1383мас частини(90,1% від теорет.),  $T_{пл} = 133^\circ\text{C}$ .

Г  $\omega$ -гексахлор-2,4'-дитопілметан

Із фільтрату I після відгонки тетрахлориду та спирту виділяють 320мас частин жовтого або світло-коричневого кольору в'язкого осаду - суміш 2 - 3%  $\omega$ -октахлор-4,4'-дитопілметану та 97 - 98%  $\omega$ -гекса-2,4'-дитопілметану, який при довгому стоянні частково кристалізується.

Для очищення останнього до сирого продукту додають 25мл етилового спирту, перемішують. Продукт поступово загустіває і починає кристалізуватись. Не припиняючи перемішування, невеликими порціями додають 200мас частин етилового спирту. Перемішування продовжують на протязі 1 години. Кристалічний осад відфільтровують, промивають 250мас частин підігртого до 45 - 50°C етилового спирту, сушать. Вихід 270 - 275мас частин,  $T_{пл} = 105 - 110^\circ\text{C}$ . Вміст хлору 55,3%.

Вихід при перекристалізації з 500мл оцтової кислоти 250г(95,4% від теорет.)  $T_{пл} = 104 - 105^\circ\text{C}$ .

Д 2,4'-Бензофенондикарбонова кислота

В реактор зі зворотнім холодильником, мішалкою, термометром та дозатором завантажують 275мас частин(0,68моль)  $\omega$ -гексахлор-2,4'-дитопілметану та 350 - 400мас частин 98%-ної оцтової кислоти, перемішують, нагрівають до температури 100 - 110°C та вводять невеликими дозами 350мас частин 56%-ної азотної кислоти. Після введення всієї кількості  $\text{HNO}_3$  реакційну суміш IV витримують при кипінні до повного припинення виділення гідрохлориду та оксидів азоту. Термін реакції 5 - 6 годин. По мірі проходження реакції 2,4'-бензофенондикарбонова кислота випадає в осад. Після охолодження до реакційної суміші 4 додають 500мас частин води, осад 2,4'-бензофенондикарбонової кислоти відфільтровують, промивають водою до нейтрального фільтрата.

Вихід 2,4'-ізомеру 170 - 175мас частин, 95 - 98% від теорет. по вмісту в суміші ізомерних дитопілметанів  $T_{пл} = 235^\circ\text{C}$ . Після очищення переосадженням натрієвої солі соляною кислотою вихід склав 91,8% від теорет.

Е Дихлорангдрід 2,4'-бензофенондикарбонової кислоти

В реактор з мішалкою, зворотнім холодильни-

ком, термометром та системою для поглинання газоподібних продуктів завантажують 135мас частин(0,5моль) 2,4'-бензофенондикарбонової кислоти, 357мас частин(3моль) хлористого тіонілу та 2мл диметилформаміду(каталізатора), включають мішалку і поступово температуру піднімають до 60 - 65°C, витримують при цій температурі до повного розчинення 2,4'-бензофенондикарбонової кислоти і припинення виділення газів. Надлишок хлористого тіонілу відганяють в вакуумі водоструйного насоса на киплячий водяний бані, охолоджують.

Вихід кількісний і становить після перекристалізації із петролейного ефіру 73,1%  $T_{пл} = 103^\circ\text{C}$ .

Характеристики ІЧ-спектрів сполук А - F наведені в табл 1.

Приклад 2

А  $\omega$ -Октахлор-4,4'-дитопілметан та

Б  $\omega$ -Гексахлор-2,4'-дитопілметан

198мас частин(1моль) суміші ізомерних дитопілметанів, що містить 45% 4,4'-ізомера, розчиняють в 900мас частинах тетрахлорметану та хлорують як описано в прикладі 1.

Вихід  $\omega$ -октахлор-4,4'-дитопілметану 195мас частин.

Із фільтрату I після відгонки тетрахлорметану та спирту виділяють 250 - 270мас частин суміші продуктів хлорування 2,4'-ізомера дитопілметану з вмістом 2 - 3%  $\omega$ -октахлор-4,4'-дитопілметану.

В 4,4'-Бензофенондикарбонова кислота

118мас частин(0,25моль)( $\omega$ -октахлор-4,4'-дитопілметану, 600мас частин(0,025моль) безводного хлориду цинку нагрівають при перемішуванні до 100 - 105°C. Через 5 - 10 хвилин після досягнення вказаної температури  $\omega$ -октахлор-4,4'-дитопілметан повністю розчиняється, починає відганятись хлористий ацетил та виділяється гідрохлорид 4,4'-Бензофенондикарбонової кислоти, погано розчинна в оцтовій кислоті, випадає в осад. Реакцію закінчують після повного припинення відгонки хлористого ацетилю та виділення гідрохлориду. Відганяється 95 - 96мас частин хлористого ацетилю та виділяється 27мас частин гідрохлориду.

Виділення та вихід 4,4'-бензофенондикарбонової кислоти як в прикладі 1. Фільтрат II після відокремлення 4,4'-бензофенондикарбонової кислоти, що представляє собою розчин хлориду цинку і невеликої кількості 4,4'-бензофенондикарбонової кислоти в оцтовій кислоті, після додавання відповідної кількості  $\omega$ -октахлор-4,4'-дитопілметану, використовується багаторазово.

Г Дихлорангдрід 4,4'-бензофенондикарбонової кислоти

472мас частин(1моль)  $\omega$ -октахлордитопілметану, 270мас частин(1моль) 4,4'-бензофенондикарбонової кислоти, 1мас % каталізатора нагрівають при температурі 140 - 230°C до припинення виділення гідрохлориду та витримують суміш на протязі 1 - 2 годин. Далі, як в прикладі 1. Вихід дихлорангдриду та температури його плавлення наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Вплив природи каталізатору, температури та терміну синтезу дихлорангідриду 4,4'-бензофенондикарбонової кислоти на його вихід при еквімолярному співвідношенні вихідних речовин

№ досліду	Каталізатор MeCl	Температура, °C	Термін синтезу, години	Вихід	T <sub>пл</sub> ДХА після перегонки, °C
1		200 - 250	12	93,5	131 - 133
2	ZnCl <sub>2</sub>	160 - 180	4	88,8	130 - 132
3	FeCl <sub>3</sub>	170 - 180	1	95,2	132 - 133
4	AlCl <sub>3</sub>	170 - 180	2	83,6	132 - 133
5	MnCl <sub>2</sub>	180 - 230	9	84,3	130 - 132

Д 2,4'-Бензофенондикарбонова кислота та  
Е Дихлорангідрид 2,4'-  
бензофенондикарбонової кислоти як в прикладі 1  
ІЧ-спектри сполук А - F ідентичні наведеним в  
прикладі 1

Приклад 3

А ω-Октахлор-4,4'-дитопілметан

196мас частин(1моль) 4,4'-дитопілметану і 500 - 950мас частин тетрахлорметану хлорують на світлі, як в прикладі 1 4,4'-Дитопілметан виділяють попередньо виморожуванням із суміші ізомерів на бані з ацетону та твердої вуглекислоти при температурі - 40°C По мірі охолодження 4,4'-ізомер викристалізовується, а 2,4'-ізомер залишається рідким Густу кашоподібну масу переносять в охолоджену воронку Бюхнера та швидко відсмоктують в вакуумі рідкий 2,4'-ізомер(фільтрат ІІІ)

Залишок на фільтрі промивають охолодженням до -40°C метанолом, сушать в вакуум-ексикаторі

Вихід 4,4'-диметилдифеншметану(або 4,4'-дитопілметану) 21% від суміші ізомерів або 70% від вмісту 4,4'-ізомера в технічному дитопілметані T<sub>пл</sub> = 27,5 - 28°C, лпературна 28,5°C [див Соколенко В Н Исследования в области синтеза мономеров и полимеров на основе дитопилметана Канд дис - Дн-ск, 1969 - 205с]

Термін хлорування - 12годин Після охолодження до кімнатної температури більша частина ω-октахлор-4,4'-дитопілметану викристалізовувалась Реакційну суміш розбавляють 150мл ацетону, осад відфільтровують, промивають ацетоном або етиловим спиртом, сушать

Вихід 447г(94,78% від теорет) T<sub>пл</sub> = 174 - 175°C

Б ω-Гексахлор-2,4'дитопілметан

196г(1моль) фільтрату ІІІ(після виморожування 4,4'-ізомеру із суміші ізомерних дитопілметанів) хлорують на світлі при кімнатній температурі, пропускаючи газоподібний хлор зі швидкістю 50г/год Спочатку відбувається розчинення хлору, потім температура поступово підвищується, і при 70 - 80°C починається енергійна реакція, що супроводжується виділенням гідрохлориду і поступовим підвищенням температури за рахунок екзотермії процесу Зменшуючи швидкість подачі хлору або за допомогою зовнішнього охолодження температуру процесу підтримують в межах 100 - 120°C Глибина хлорування контролюється періодично зважуванням Після досягнення додаткових 138г, що відповідає введенню чотирьох атомів хлора в молекулу, тепловий ефект починає значно зменшуватись, температура знижується, а в'язкість

реакційної суміші збільшується, що перешкоджає подальшому введенню атомів хлору в молекули ізомерів За допомогою зовнішнього нагріву температуру суміші піднімають до 160°C і продовжують хлорувати при 160 - 165°C до постійної маси колби з реакційною сумішшю(термін всього хлорування - 10годин) Після охолодження до температури 50 - 60°C прозору світло-коричневу суміш масою 320г розбавляють при перемішуванні 600мл оцтової кислоти, витримують при цих умовах на протязі 1 години, охолоджують до кімнатної температури Маса кристалізується Осад відфільтровують, промивають оцтовою кислотою і повторно перекристалізовують з 500мл оцтової кислоти

Вихід 250г(95,4% від теорет) T<sub>пл</sub> = 104 - 105°C

В 4,4'-Бензофенондикарбонова кислота

118мас частин(0,25моль) ω-октахлор-4,4'-дитопілметану та 500 - 600мас частин 98%-ної оцтової кислоти нагрівають при перемішуванні до кипіння, Через декілька хвилин з розчиненням ω-октахлор-4,4'-дитопілметану починається виділення гідрохлориду Реакцію закінчують після повного припинення виділення гідрохлориду Після охолодження суміші до кімнатної температури додають 250 - 300мас частин води, осад відфільтровують, промивають водою та сушать Отримують 104мас частин ω-гексахлор-4,4'-дитопілкетона з T<sub>пл</sub> = 199 - 200°C(характеристика - в табл 1) Вихід 100% У випадку використання безводної оцтової кислоти одночасно проводять відгонку хлористого ацетилю

104мас частин(0,25моль) ω-гексахлор-4,4'-дитопілкетона, 500мас частин 98%-ної оцтової кислоти та 3,4мас частини(0,025моль) безводного хлориду цинку нагрівають при перемішуванні до кипіння і витримують до повного припинення виділення гідрохлориду(1 - 1,5години)

Далі як в прикладі 1

Вихід 98,7% T<sub>пл</sub> ≥ 360°C(сублімується)

Г Дихлорангідрид 4,4'-  
бензофенондикарбонової кислоти

Д 2,4'-Бензофенондикарбонову кислоту та

Е Дихлорангідрид 2,4'-  
бензофенондикарбонової кислоти одержують як в прикладі 1

ІЧ-спектри сполук А - F ідентичні наведеним в прикладі 1

Приклад 4

Все як в прикладі 3, крім

В 4,4'-Бензофенондикарбонова кислота

118мас частин(0,25моль) ω-октахлор-4,4'-

дитопілметану, 500мас частин безводної оцтової кислоти нагрівають при перемішуванні до кипіння, виділення гідрохлориду та відгонки ацетилхлориду. Після припинення виділення гідрохлориду в реакційну суміш дозують 3,4мас частини(0,025моль) хлориду цинку в 100мас частинах безводної оцтової кислоти, продовжуючи перемішування, нагрів та відгонку ацетилхлориду до випадіння в осад 4,4'-бензофенондикарбонової кислоти та нового припинення виділення гідрохлориду та відгонки ацетилхлориду, охолоджують. Виділення 4,4'-бензофенондикарбонової кислоти як в прикладі 1. Вихід 99,2%

<sup>1</sup>H-спектри сполук А - F ідентичні наведеним в прикладі 1

Приклад 5

А ω-Октахлор-4,4'-дитопілметан

З метою зменшення витрат хлору(на 75 - 80% більше, ніж теоретично необхідно, за рахунок його проскоку) хлорування як суміші ізомерів дитопілметану, так і індивідуального 4,4'-ізомеру проводять в трьох послідовно з'єднаних реакторах. В цих умовах в установленому режимі в першому реакторі хлорування проводиться невеликою кількістю хлору, розбавленого гідрохлоридом. Кінцева стадія також протікає легко та швидко, так як на цьому етапі хлор майже не розбавляється гідрохлоридом.

Після завершення хлорування в першому реакторі подачу хлору переключають на другий, а перший реактор після заправки свіжого дитопілметану та тетрахлорметану підключають послідовно

до третього

При такій схемі досягається практично повне використання хлору без зміни параметрів процесів та виходів прикладів 1 - 3

В - F такі, як в прикладах 1 - 4

<sup>1</sup>H-спектри сполук А-F ідентичні наведеним в прикладі 1

Запропонований спосіб при реалізації має слідуючи переваги

забезпечується ефективне одержання 4,4'- та 2,4'-бензофенондикарбонових кислот та їх дихлорангідридів(73 - 99%),

використовується доступна і дешева сировина - продукт коксохімічної промисловості - теплоносії - технічний дитопілметан, що представляє собою суміш ізомерів,

використовуються дешеві реагенти - газоподібний хлор та оцтова кислота,

за рахунок використання катализаторів - кислот Льюїса - здійснено одержання дикарбонових ароматичних кислот бензофенонового ряду з полігалогенпохідних, без чого неможливе їх утворення,

за рахунок використання цих же катализаторів, але в інших умовах, отримано дихлорангідрид 4,4'-бензофенондикарбонової кислоти при температурах на 50 - 70°C нижче, ніж без катализаторів,

отримано нові дешеві проміжні продукти з високим виходом, що можуть мати додаткове незалежне значення в органічному синтезі, а саме

ω-октахлор-4,4'-дитопілметан,

ω-гексахлор-2,4'-дитопілметан,

ω-гексахлор-4,4'-дитопілкетон