



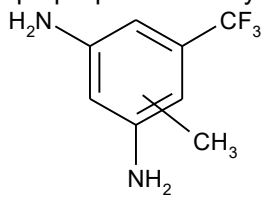
УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **118344** (13) **C2**
(51) МПК**C07C 22/08** (2006.01)**C07C 211/51** (2006.01)МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

(21) Номер заявки: а 2015 09795	(72) Винахідник(и): Бездудний Андрій Васильович (UA), Петрук Оксана Миколаївна (UA), Рожков Володимир Вадимович (UA), Онисько Петро Петрович (UA)
(22) Дата подання заявки: 09.10.2015	(73) Власник(и): ІНСТИТУТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ НАН УКРАЇНИ, вул. Мурманська, 5, м. Київ-94, 02094 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.01.2019	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin Anmeldestelle Chemikaliengesetz Friedrich-Henkel-Weg 4- Methyl-m-phenylenediamine(toluene-2,4- diamine) summary risk assesement report Final report 26.05.2008 1-25 44149, Dortmund (http://echa.europa.eu/documents/10162/a306907a-8401-4a75-8a84-88b9f225d5cf) RU 2 433 116 C1, 10.11.2011 STN International, File REGISTRY RN 122509-28-8 (01.09.1989), & JP S6465113 (A), 10.03.1989
(41) Публікація відомостей про заяву: 10.04.2017, Бюл.№ 7	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.01.2019, Бюл.№ 1	

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ 5-ТРИФТОРОМЕТИЛТОЛУЕН-1,3-ДІАМІНІВ**(57)** Реферат:

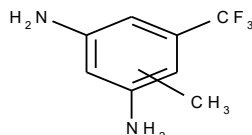
Винахід належить до органічної хімії, а саме до нового способу одержання ізомерних 5-трифторометилтолуен-1,3-діамінів, загальної формули:



де I - 2-метил,

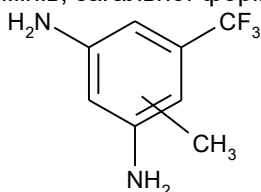
II - 4-метил.

В основі винаходу лежить двостадійний метод отримання цільових 2-метил-5-трифторометил-(I) та 4-метил-5-трифторометил-1,3-фенілендіамінів (II) з 3,5-динітро-4-метилбензойної та 3,5-динітро-2-метилбензойної кислот. Виходи становлять 68-72 %, чистота продуктів перевищує 95 %.



UA 118344 C2

Винахід належить до органічної хімії, а саме до нового способу 5-трифторометилтолуен-1,3-діамінів, загальної формули:



де I - 2-метил,

II - 4-метил.

Відомо, що 1,3-фенілендіаміни широко використовуються у промисловості для виготовлення різноманітних полімерів, а саме:

арамідних волокон, епоксидних смол, емалевих ізоляційних шарів дрітків, поліуретанових еластомерів та як прискорювачі затвердіння клейових смол, компоненти фарб для шкіри та текстилю [1].

Похідні 1,3-фенілендіамінів мають надзвичайно широке застосування і є продуктами крупнотонажного синтезу. Лише у рамках ЄС випуск толуїлен-м-фенілендіаміну (TDA) в 1999/2000 складав 280,000 т.

TDA використовується майже виключно як вихідна речовина для синтезу TDI (толуїлендіізоціанату), обсяги TDA можна оцінити на основі виробничих потужностей TDI. Із зареєстрованих виробників TDI, виробничі потужності для TDA в 1993 році розраховані на 303 000 т/рік у Західній Європі і 672000 т у всьому світі. З толуїлендіізоціанату виробляються наступні продукти:

- гнучкі піни: близько 83 %

(для оббивки меблів та автомобільної промисловості),

- напівтверді піни: близько 1,5 %

(в автомобільній промисловості для панелей і підголовників),

- жорсткі пінопласти: близько 1,5 %,

- інші способи застосування: близько 14 %

(а саме - литі і термопластичні еластомери, мікростільникові поліуретани, покриття, герметики, клеї, смоли і т.п.).

Чистий 2,4-TDA виробляється в ЄС та використовується як проміжна сполука для отримання барвників у хімічній промисловості [2].

Похідні 1,3-фенілендіаміну, що містять фторовмісні замісники, не набули широкого застосування у хімічній промисловості у зв'язку з їх важкодоступністю та відсутністю зручних препаративних методів синтезу.

Спосіб одержання ізомерних 5-трифторометилтолуен-1,3-діамінів, який заявляється, в наукових та патентних виданнях не описаний. 2-Метил-5-трифторометил-1,3-фенілендіаміну (I) є також невідомим в літературі. Прототипами способу, що заявляється, є реакція бензойних кислот з чотири фтористою сіркою в розчині фтористого водню (75 – 100 кратний надлишок) [3], або взаємодія арилгалогенідів з естером хлоридифтороцтової кислоти, калій чи цезійфторидами в присутності міді [4]. При цьому в першому методі необхідне використання значних кількостей небезпечного фтористого водню, а в другому – дорогий естер хлоридифтороцтової кислоти. Окрім того, в обох методах у випадку орто-заміщених кислот виходи трифторометильних похідних не перевищують 16 %, що є суттєвим недоліком, який обмежує їх синтетичну значимість.

Задачею винаходу є розробка зручного методу синтезу раніше невідомих 2-метил-5-трифторометил-1,3-фенілендіаміну (I) та 4-метил-5-трифторометил-1,3-фенілендіаміну (II), перспективних для використання у органічному синтезі та промисловості.

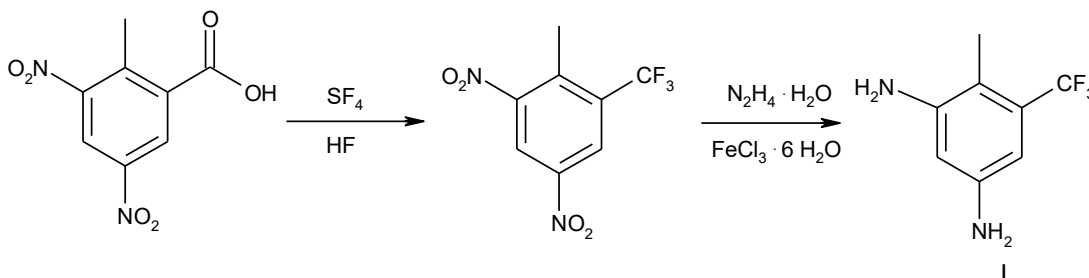
Рішення поставленої задачі досягається обробкою доступних 3,5-динітро-4-метилбензойної або 3,5-динітро-2-метилбензойної кислоти чотирма молями тетрафториду сірки у присутності каталітичних кількостей (1-5 %) безводного фтороводню при температурах 85-90 °C протягом 20 годин та наступним відновленням одержаних динітропохідних гідразингідратом у присутності каталітичної кількості трихлориду заліза. Загальні виходи цільових продуктів складають 69-72 %, а їх чистота перевищує 95 %.

Одержані результати не є заздалегідь передбачуваними. Фторування сполук такого типу раніше не проводилося, а літературні джерела свідчать [5, 6], що відновлення гідразингідратом у присутності солей заліза, нікелю та кобальту приводить до фенілендіамінів не завжди з препаративними виходами.

Перевагою методу, що пропонується, є високі виходи та простота виділення кінцевих продуктів.

Склад та будова одержаних речовин підтверджена даними елементного аналізу та спектрів ЯМР.

5 Винахід ілюструється наступними схемами хімічних перетворень та прикладами:



(Схема 1)

10 Одержання 4-метил-5-трифторометил-1,3-фенілендіаміну (I):

Приклад 1. 4,6-Динітро-2-трифторометилтолуол.

22,6 г (0.1 моль) 3,5-динітро-2-метилбензойної кислоти та 1 мл води завантажують у неіржавіючий сталевий автоклав об'ємом 250 мл, обладнаний голчатим вентилям, охолоджують рідким азотом до - 178 °С та конденсують 43.2 г (0.4 моль) тетрафториду сірки. Автоклав нагрівають при температурі 85-90 °С протягом 20 год. Після охолодження та видалення летких газоподібних продуктів, вміст автоклава виливають на лід (200 г), екстрагують хлористим метиленом (3×200 мл), органічний шар відділяють, сушать безводним сульфатом магнію, розчинник видаляють. Залишок переганяють у вакуумі. Вихід 4,6-динітро-2-трифторометилтолуолу 20.1 г (80.4 %). Температура кип. 51 °С (0.5 мм рт. ст.), температура топ. 35 °С.

Знайдено, %: С - 38.46, Н - 2.07, N - 11.28. $C_8H_5F_3N_2O_4$. Вирахувано, %: С - 38.41, Н - 2.01, N - 11.20.

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, TMC): 2.70 с.(3H), 8.23 д.(1H, J = 1.8 Гц), 8.78 д. (1H, J = 1.8 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, $FeCl_3$): -61.61 с.

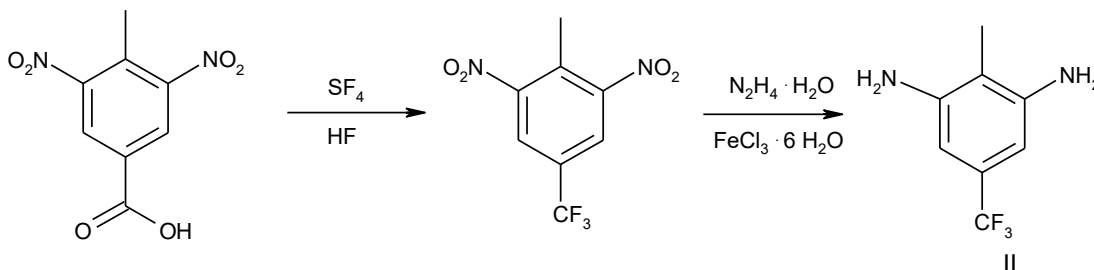
25 Приклад 2. 4-Метил-5-трифторометил-1,3-фенілендіамін (I)

В круглодонну колбу, об'ємом 50 мл, завантажують при перемішуванні 2г 4,6-динітро-2-трифторометилтолуолу, 1 г активованого вугілля, 15 мл ізопропілового спирту, 0.1 г трихлориду заліза гексагідрату та 2 мл гідразингідрату. Реакційну суміш кип'яють протягом 4-6 год. Після закінчення реакції, гарячий розчин відфільтровують, осад промивають ізопропанолом (3×15 мл), розчинники видаляють у вакуумі. Одержують 1.37 г (89.7 %) 4-метил-5-трифторометил-1,3-фенілендіаміну. Температура топ. 85-87 °С.

Знайдено, %: С - 50.32, Н - 5.00, N - 14.71. $C_8H_9F_3N_2$. Вирахувано, %: С - 50.53, Н - 4.77, N - 14.73.

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, TMC): 2.11 с.(3H), 3.49 с.(4H), 6.18 д. (1H, J = 1.8 Гц), 6.43 д (1H, J = 1.8 Гц).

Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, $FeCl_3$): -59.91 с.



(Схема 2)

40

Одержання 2-метил-5-трифторометил-1,3-фенілендіаміну (II):

Приклад 3. 2,6-динітро-4-трифторометилтолуол.

Отримують аналогічно 4,6-динітро-2-трифторометилтолуолу. Виділено 19.7 г (78.8 %) продукту. Температура топ. 65-67 °С.

Знайдено, %: C - 38.39, H 2.09, N - 11.24. $C_8H_5F_3N_2O_4$. Вираховано, %: C - 38.41, H - 2.01, N - 11.20.

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, TMC): 2.65 с.(3H), 8.65 с.(1H).

Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, CCl_3): -59.85 с.

5 Приклад 4. 2-Метил-5-трифторометил-1,3-фенілендіамін (II)

Отримують аналогічно 4-метил-5-трифторометил-1,3-фенілендіаміну. Виділено 1.32 г (87 %) продукту. Температура топ. 128-130 °C.

Знайдено, %: C - 50.43, H - 4.95, N - 14.79. $C_8H_9F_3N_2$. Вираховано, %: C - 50.53, H - 4.77, N - 14.73.

10 Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, TMC): 1.98 с.(3H), 3.71 с.(4H), 6.40с. (2H).

Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$, CCl_3): -62.58 с.

Джерела інформації:

1. Robert A. Smiley, Phenylene-and Toluenediamines (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry), 2002, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, DOI: 10.1002/14356007.a19_405

15 2. Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin Anmeldestelle Chemikaliengesetz Friedrich-Henkel-Weg 4-Methyl-m-phenylenediamine(toluene-2,4-diamine) summary risk assesement report Final report 26.05.2008 1-25 44149, Dortmund (<http://echa.europa.eu/documents/10162/a306907a-8401-4a75-8a84-88b9f225d5cf>).

3. Куншенко В.М., Бурмаков А.И., Алексеева Л.А., Лукманов В.Г., Ягупольский Л.М. Жур. Орг. Хим. 10, 1974, 886-887.

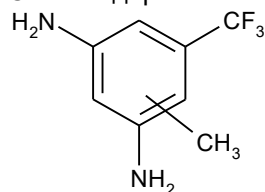
4. Langlois B.R., Roques N.J. Fluor. Chem. 128, 2007, 1318-1325.

5. Мохов Владимир Михайлович, Попов Юрий Васильевич Способ получения анилина или его производных (патент, RU 2433116 C1).

25 6. Nagaraj Ayyangar, Uttam R. Kalkote, Ananda G. Lugade, Pandurang V. Nikrad, Vasant K. Sharma. Partial Reduction of Dinitroarenes to Nitroanilines with Hydrazine Hydrate, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 1983, pp.3159-3164.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

30 Спосіб одержання ізомерних 5-трифторометилтолуен-1,3-діамінів, загальної формули:



де I - 2-метил-,

II - 4-метил-,

який **відрізняється** тим, що 4-метил- або 2-метилзаміщені 3,5-динітробензойні кислоти вводять в реакцію з чотирма молями тетрафториду сірки у присутності каталітичних кількостей (1-5 %) безводного фтороводню при температурі 85-90 °C протягом 20 годин з наступним відновленням одержаних 4,5-динітро-2-трифторометил або 2,6-динітро-4-трифторометилзаміщених толуолів гідразингідратом у присутності каталітичної кількості трихлориду заліза та виділенням цільових продуктів звичайними методами.

40

Комп'ютерна верстка М. Мацело

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