



УКРАЇНА

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВО

(19) UA (11) 14620 (13) A

(51) C 07 C 63/49; C 07 C 63/68

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

без проведення експертизи по суті
на підставі Постанови Верховної Ради України
№ 3769-XII від 23.XII. 1993 р.

Публікується
в редакції заявника

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ХЛОРАНГІДРИДІВ 4-АЛКІЛ І 4-[(4-АЛКІЛЦИКЛОГЕКСІЛ)-МЕТИЛ] БЕНЗОЙНИХ КИСЛОТ

1

(21) 94107167

(22) 06.10.94

(24) 20.01.97

(46) 25.04.97. Бюл. № 2

(47) 20.01.97

(72) Галатіна Алла Іванівна, Новікова Надія
Сергіївна, Килименчук Олена Дмитрівна

(73) Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України (UA)

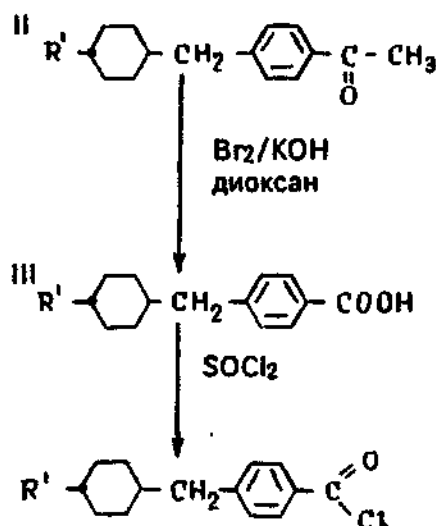
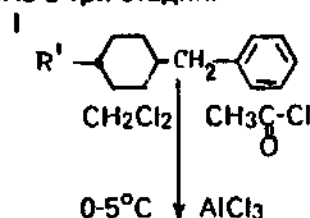
2

(57) Способ получения хлорангидридов 4-алкил и 4-[(4-алкилциклогексил)-метил] бензойных кислот путем ацилирования алкилциклогексилфенилалканов отличающийся тем, что в качестве ацилирующего агента используется хлористый оксалил, а процесс проводят в хлороформе при температуре реакции ниже 5°C.

Изобретение относится к способу получения хлорангидридов 4-алкилбензойных и 4-[(4-алкилциклогексил)метил]бензойных кислот - промежуточных продуктов в синтезе алкилфениловых эфиров 4-алкилбензойных и 4-циклогексилалкилбензойных кислот, обладающих мезоморфными свойствами и являющихся компонентами жидкокристаллических композиций для нужд оптоэлектроники.

Наиболее близким техническим решением к предложенному является способ получения вышеуказанных хлорангидридов, изложенный в [1]

Способ осуществляют по следующей схеме в три стадии.



I. Ацилирование I бензил-4-н-алкилциклогексанов ацетилхлоридом по Фриделю-Крафтсу в абсолютном хлористом метиле из 0,6 моль AlCl_3 , 0,4 моль 1-бензил-4-н-алкилциклогексана и 0,5 моль ацетилхлорида при температурах от 0 до +5°C. После отде-

(19) UA (11) 14620 (13) A

ления, промывания и высушивания органической фазы, а также удаления растворителя в вакууме, полученный твердый остаток тотчас же употребляют в галоформной реакции.

II. Окисление бромом в 4[(4-алкилциклогексил)-метил] бензойные кислоты проводят, растворяя кетон, полученный в предыдущей стадии и прибавляя его к раствору гипобромита, который изготовлен по обычному способу из 6 моль KOH и 1,8 моль Br₂ при температуре от 5 до 10°C. Затем температуру поднимают до 35°C, перемешивают до затухания экзотермической реакции и оставляют на ночь. Потом декантируют тетрабромуглерод и остаток освобождают от тетрабромуглерода перегонкой с водяным паром. Оставшийся водный раствор насыщают SO₂ и бензойную кислоту осаждают вливанием наполовину разбавленной H₂SO₄. Сырой продукт дважды перекристаллизовывают из метанола. Выход 58% (смесь цис-транс изомеров).

III. Получение хлорангидридов 4[(4-алкилциклогексил)-метил] бензойных кислот проводят кипячением 0,06 моль кислоты с 0,325 моль тионилхлорида с обратным холодильником в течение 8 часов. Выход 80,7% (цис-транс смесь).

Известно, что в условиях реакции Фриделя-Крафтса хлористый оксалил взаимодействует с ароматическими углеводородами с образованием хлорангидридов, гидролизующихся водой до карбоновых кислот. Так, известен одностадийный синтез мезитиленовой кислоты (Sokol P.E., Org.Chem., 44, 69 (1964), в котором хлористый оксалил добавляют к суспензии хлористого алюминия в сероуглероде при 10-15°C, затем к смеси добавляют раствор мезитилена в сероуглероде. Смесь кипятят для завершения реакции и обрабатывают льдом и концентрированной соляной кислотой для превращения хлорангидрида в мезитиленовую кислоту. Однако этот метод неприменим к ферроцену, гидрохинону и вератролу. Кроме того, учитывая, что CS₂ является сильнейшим ядом, метод нетехно-

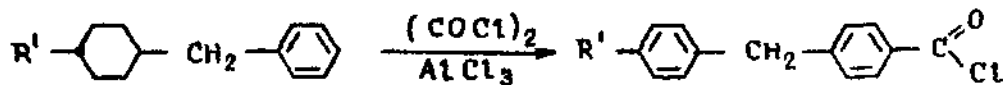
логичен. Таким образом, получаемый в ходе реакции хлорангидрид соответствующей кислоты в условиях процесса гидролизует до кислоты. Выделение кислоты обычно затруднено, ее необходимо переводить в соль, затем снова в кислоту и только потом взаимодействием с хлористым тиониллом получать хлорангидрид. В итоге выходы составляют порядка 30-40% (в пересчете на исходный алкилциклогексилфенилалкан или алкилбензол).

Причины, по которым по-прототипу не может быть достигнут заявляемый нами технический результат: поскольку ацилирующим агентом является хлористый ацетил, то полученный в результате ацетофенон необходимо окислять до кислоты (галоформная реакция). Это весьма длительный и трудоемкий процесс, в ходе которого искомая кислота зачастую выпадает в виде масла и ее приходится переводить в соль, а затем снова в кислоту, взаимодействием которой с тионилхлоридом получается соответствующий хлорангидрид. Таким образом, получение хлорангидридов п-алкилбензойных и 4-[(алкилциклогексил)-метил] бензойных кислот по прототипу осуществляется в 3 стадии. Выход на исходный алкилциклогексилфенилметан и алкилбензол составлял 30-40%. Общими признаками прототипа и заявляемого изобретения являются:

- ацилирование алкилциклогексилфенилалканов.

В основу изобретения поставлена задача создать такой способ получения хлорангидридов п-алкилбензойных и 4-[(алкилциклогексил)-метил] бензойных кислот, в котором замена ацилирующего агента и снижение температуры реакции позволяют упростить и ускорить процесс с одновременным повышением выхода целевого продукта.

Предлагаемый способ получения хлорангидридов п-алкил- и 4-[(алкилциклогексил)-метил] бензойных кислот проводится путем ацилирования п-алкилбензолов или 4-[(алкилциклогексил)-метил]фенилалканов хлористым оксалилом по следующей схеме:



Использование изобретения позволяет получить следующий технический результат:

- упростить и ускорить процесс получения заявляемых хлорангидридов.
- увеличить выход целевого продукта до 60-70%.

Новым в заявляемом изобретении является то, что в качестве ацилирующего агента

используется хлористый оксалил, процесс проводится в хлороформе при температуре ниже 5°C.

Причинно-следственная связь между совокупностью заявляемых признаков и достигаемым техническим результатом состоит в следующем.

Ацилирование 1-бензоил-4-н-алкилциклогексана и последующее выделение конеч-

ного продукта проводится при таких условиях, чтобы избежать гидролиза полученного хлорангидрида. Это достигается проведением реакции при температурах ниже 5°C (лучший выход при температуре ниже 0°C), по окончании реакции реакционную массу сразу же выливают на лед, не поднимая температуру до комнатной. Кроме того, при обработке исключают подкисление льда соляной кислотой.

Выход хлорангидридов п-алкилбензойных и 4[(4-алкилциклогексил)метил]-бензойных кислот составляет по предложенному способу 60-64%.

Пример 1. 4[(транс-4-бутилциклогексил)метил]-бензоилхлорид.

Суспендируют 8,3 г (0,062 моль) $AlCl_3$ в 100 мл абсолютного хлороформа, затем охлаждают на ледяной бане до 5°C, потом быстро добавляют 7,9 г (0,062 моль) хлористого оксалила, затем медленно прикапывают 13 г (0,0565 моль) бутилциклогексилфенилметана. Выдерживают при этой температуре 3 часа, затем выливают на колотый лед. Отделяют хлороформный слой, водный экстрагируют хлороформом (3x100 мл). Органические слои объединяют и промывают водой, затем сушат $MgSO_4$. Удаляют хлороформ при пониженном давлении. Перегоняют в вакууме.

$t_{кип.} = 168^\circ C / 2 \text{ мм рт.ст.}, n_D = 1,5248$

Вес. = 10,84 г. Выход 60%.

Пример 2. 4-нонилбензоилхлорид.

Суспендируют 26,7 г (0,19 моль) безводного $AlCl_3$ в 300 мл абсолютного хлороформа, затем охлаждают на ледяной бане до

-3°C, потом прибавляют 25,4 г (0,19 моль) оксалилхлорида, затем медленно прикапывают 35,5 г (0,17 моль) нонилбензола.

Далее ведут реакцию при -3°C в течение 3,5 ч, затем выливают на лед. Отделяют хлороформный слой, водный экстрагируют (3x200 мл). Объединяют хлороформные вытяжки и промывают водой до нейтральной среды. Сушат $MgSO_4$. Отгоняют хлороформ при пониженном давлении на водоструйном насосе. Перегоняют в вакууме.

$t_{кип.} = 163-165 / 2 \text{ мм рт.ст.}$ Вес=31,5 г, $n_D = 1,5142$.

Выход = 70%.

Пример 3. 4-(Циклогексилпропил)-бензоилхлорид.

Суспендируют 8,8 г (0,066 моль) безводного $AlCl_3$ в 50 мл абсолютного хлороформа, затем охлаждают на ледяной бане до 2°C, потом быстро прикапывают 8,4 г (0,066 моль) хлористого оксалила, затем медленно добавляют из капельной воронки 12,1 г (0,06 моль) 1-циклогексил-3-фенилпропана, сохраняя температуру реакционной среды 2°C. Перемешивают 3 ч. Затем, не поднимая температуры реакционной массы, выливают ее на колотый лед. Отделяют хлороформный слой, водный экстрагируют хлороформом (3x100 мл). Органические слои объединяют и промывают водой, затем сушат $MgSO_4$. Удаляют хлороформ при пониженном давлении. Перегоняют в вакууме.

$t_{кип.} = 155-157 / 2 \text{ мм рт.ст.}$ Вес=9,6 г, $n_D = 1,5384$.

Выход = 60%.

Упорядник

Техред М.Моргентал

Корректор Л. Філь

Замовлення 4140

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

