

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **10685**

(13) **С1**

(46) **2008.06.30**

(51) МПК (2006)
С 07С 51/083
С 07D 307/00

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИАНГИДРИДА БИЦИКЛО[2,2,2]-ОКТ-7-ЕН-2,3,5,6-ТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

(21) Номер заявки: а 20060572

(22) 2006.06.08

(43) 2008.02.28

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Крутько Эльвира Тихонов-
на; Жарская Тамара Александров-
на; Прокопчук Николай Романович;
Глоба Анастасия Ивановна; Щурко
Ольга Викторовна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образо-
вания "Белорусский государственный
технологический университет" (ВУ)

(56) Goldstein M.J. et al. J. Am. Chem. Soc. -
1965. - V. 87. - No. 9. - P. 1925-1933.
Kranjc K. et al. Heterocycles, 2002. -
V. 58. - P. 183-190.
Bahl A.K. et al. J. Chem. Soc. (C), 1971. -
P. 2268-2271.
US 4086250, 1978.
SU 1759831 A1, 1992.

(57)

Способ получения диангидрида бицикло[2,2,2]-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбонической кислоты путем взаимодействия α -пирона с малеиновым ангидридом при температуре 190-195 °С, при котором α -пирон по каплям вводят в раствор малеинового ангидрида в диоктилфталате.

Изобретение относится к области синтеза полициклических поликарбонических кислот, а именно к получению диангидрида бицикло [2,2,2]-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбонической кислоты - мономера для синтеза термостойких полимеров, отвердителя эпоксидных смол, модификатора алкидных смол и др.

Синтез диангидридов бициклических тетракарбонических кислот представляется достаточно сложным из-за его многостадийности.

Известен способ получения диангидрида бицикло [3,3,0]октан-2,4,6,8-тетракарбонической кислоты из гексагидро-1,4,5,8-экзо, эндо-диметанон-нафталина [1]. Однако выход целевого продукта недостаточно высок.

Известен способ получения диангидрида бицикло [2,2,2]-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбонической кислоты путем взаимодействия пирона-2 и метилового эфира кумалиновой кислоты с малеиновым ангидридом в толуоле [2]. Однако выход целевого продукта был недостаточно высоким (50-86 %).

Наиболее близким по технической сущности к данному изобретению является способ получения диангидрида бицикло [2,2,2]-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбонической кислоты взаимодействием α -пирона с малеиновым ангидридом в диметилфталате с последующей отгонкой растворителя в вакууме [3]. Однако выход целевого продукта согласно этому способу недостаточно высокий (до 85 % от теоретически рассчитанного).

Задачей данного изобретения является повышение выхода диангидрида бицикло [2,2,2]-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбонической кислоты.

Поставленная задача достигается тем, что получение диангидрида бицикло [2,2,2]-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты осуществляется путем взаимодействия α -пирона с малеиновым ангидридом при температуре 190-195 °С, при котором α -пирон по каплям вводят в раствор малеинового ангидрида в диоктилфталате.

Использование диоктилфталата в качестве среды для протекания взаимодействия α -пирона с малеиновым ангидридом обеспечивает возможность создания температурного поля реакционной зоны в пределах от 20 до 380 °С при нормальных условиях, поскольку диоктилфталат - высококипящий растворитель с температурой кипения 229 °С/4,5 мм рт. ст. [4] и 385 °С при нормальных условиях [5]. Он не разлагается и не испаряется при температуре синтеза диангидрида 190-195 °С, кроме того, при нормальных условиях - это вязкая жидкость, и она в большей степени чем другие растворители обеспечивает "эффект клетки", т.е. способность удерживать реагенты друг возле друга, способствуя их взаимодействию благодаря пониженной диффузии в вязкой среде, что, вероятно, и позволяет достичь увеличения выхода целевого продукта.

Изобретение иллюстрируется следующими конкретными примерами исполнения.

Пример 1.

19,6 г (0,2 моль) малеинового ангидрида растворяют в 50 г диоктилфталата, нагретого до 195 °С. Затем в раствор по каплям вводят 9,6 г (0,1 моль) α -пирона. Реакция протекает мгновенно с бурным выделением CO_2 и выпадением в осадок диангидрида бицикло [2,2,2]-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты.

Осадок отфильтровывают, промывают диэтиловым эфиром. Выход целевого продукта составляет 23,31 г (94 % от теоретически рассчитанного).

Т.пл. 374-382 °С.

Вычислено: % С 58,6; Н 3,22.

Найдено: % С 58,1; Н 3,21.

Пример 2.

19,6 г (0,2 моль) малеинового ангидрида растворяют в 50 г диоктилфталата. Раствор нагревают до 190 °С. Затем в раствор по каплям вводят 9,6 г (0,1 моль) α -пирона. Реакционную смесь выдерживают при 190 °С в течение 40 мин. Выход целевого продукта 23,31 г (94 %).

Т. пл. 374-382 °С.

Вычислено: % С 58,6; Н 3,22.

Найдено: % С 58,04; Н 3,19.

Проведение процесса при температуре ниже 190 °С приводит к необходимости большей, чем 40 мин продолжительности синтеза. Проведение процесса при температуре выше 195 °С нецелесообразно, так как и при 195 °С реакция протекает мгновенно и бурно с выходом до 94 % целевого продукта.

Предлагаемый способ получения диангидрида бицикло [2,2,2]-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты позволяет увеличить выход целевого продукта от 50-84 % до 94 %. К тому же целевой продукт выпадает в осадок, благодаря чему отпадает необходимость в вакуумной отгонке высококипящего растворителя. Кроме того, данный способ получения диангидрида позволяет заменить экологически небезопасные растворители, использовавшиеся для таких синтезов ранее, на экологически безопасный, в настоящее время разрешенный к использованию растворитель - диоктилфталат.

Данное изобретение может быть использовано на предприятиях микроэлектронной промышленности - ПО "Интеграл", ПО "Горизонт" (г. Минск), ПО "Витязь" (г. Витебск), а также машиностроительного комплекса - РУП "МТЗ", "МАЗ" (г. Минск), ЗАО "Атлант" (г. Минск), Судостроительный завод (г. Пинск) и др.

Источники информации:

1. Stille J.K., Frey D.A. Tttracyclic Dienes. J. Am. Chem. Soc. - 1959, 81. - № 16. - P. 4273-4275.
2. Diels O., Alder K. Synthesen in der hydroaromatischen Reihe. J. Zib. Ann. der Chemie, 1931, 490. - P. 257-266.
3. Goldstein M.J., Thaer G.L. The mechanism of a Diels-Alder Reaction. J. Am. Chem. Soc. - 1965, 87. - № 9. - P.1925-33 (прототип).
4. Болотина Л.М. Химическая энциклопедия. Советская энциклопедия. Т. 2. - М., 1990. - С. 140.
5. Справочник Fluka. Chemica-Biochemica: Изд. Fluka Chemic AG. - 1993/1994. - P. 191.