

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039261**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.12.24

(21) Номер заявки
201700273

(22) Дата подачи заявки
2017.05.04

(51) Int. Cl. **C07C 209/68** (2006.01)
C07C 211/28 (2006.01)
C07C 211/29 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1,2-N,N'-БИС-АМИНОТЕТРАМЕТИЛ-1,2-n,n'-ДИХЛОРДИФЕНИЛЭТИЛЕНА

(43) **2018.11.30**

(96) **17001022 (ТJ) 2017.05.04**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ; ХОЛИКОВ
ШИРИНБЕК; ЗАФАРОВ СОРБОН
ЗАФАРОВИЧ; МАВЗУНАИ
УМАРХОН (ТJ)**

(56) RU-C1-2522553
RU-C1-2522551
RU-C1-2522570
RU-C1-2109721

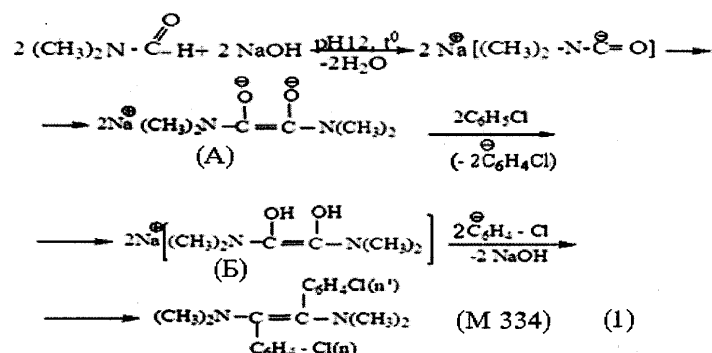
(72) Изобретатель:
**Холиков Ширинбек, Зафаров Сорбон
Зафарович, Мавзунаи Умархон (ТJ)**

(57) Способ получения 1,2-N,N'-бис-аминотетраметил-1,2-n,n'-дихлордифенилэтилена. Изобретение относится к новым соединениям, конкретно к способу получения нового органического соединения 1,2-N,N'-бис-аминотетраметил-1,2-n,n'-дихлордифенилэтилена (1). Целью изобретения является: простым способом получить новое органическое соединение с определенной структурой, дополняющее общий каталог органических соединений и реактивов. Способ получения 1,2-N,N'-бис-аминотетраметил-1,2-n,n'-дихлордифенилэтилена включает в себя взаимодействия двух компонентов в приемлемых условиях. К смеси хлорбензола, диметилформамида добавляют раствор NaOH (pH 12). Реакционную массу перемешивают 7 ч при 70°C, в процессе перемешивания наблюдается изменение цвета раствора в сторону желтого окрашивания и спад pH раствора до нейтрального состояния. В конце реакции реакционная среда расслаивается и разделяется на два слоя. Нижний слой отделяют, упаривают на вакууме до образования устойчивых кристаллов, которые промывают холодным метанолом и перекристаллизуют из горячего метанола. Продукт отделяют фильтрованием и сушат на вакууме. С помощью хроматографических анализов (БХ, ТСХ, ВЭЖХ) была определена чистота полученного продукта и установлено, что соединение (1) состоит из двух геометрических цис- и транс-изомеров: выход цис- и транс-изомеров составляет 55,06% и 44,94% с т.пл. 225-227°C и 250-252°C соответственно. Соединение (1) хорошо растворяется в воде.

039261 B1

039261 B1

Изобретение относится к новым соединениям, конкретно к способу получения нового органического соединения 1,2-N,N'-бис-аминотетраметил-1,2-н,н'-дихлордифенилэтилена (1). Данное соединение является новым неопианным ранее в научно-технической литературе, неимеющим прототипа. Его получают путем синтеза из диметилформамида и хлорбензола в щелочной среде нагреванием в течение 7 ч по схеме:



Отличительные особенности образования 1,2-N,N'-бис-аминотетраметил-1,2-н,н'-дихлордифенилэтилена заключаются в том, что реакция протекает по особому механизму, включающему в себя образования двух промежуточно-переходящих ионных соединений: 1,2-N,N'-бис-аминотетраметилэтилендиоксидионата натрия (А) и натрий-1,2-N,N'-бис-аминотетраметилэтилендиол (В), а далее с переходом в устойчивое соединение (1).

Целью изобретения является простым способом получение нового органического соединения (1) с определенной структурой, дополняющего общий каталог органических соединений и реактивов.

Описано получение соединения (1) путем взаимодействия хлорбензола с диметилформамидом в щелочной среде (NaOH) перемешиванием в течение 7 ч при 70°C. При перемешивании наблюдается изменения цвета раствора в сторону желтого окрашивания и снижение pH раствора до нейтрального состояния. В конце реакции реакционная среда расслаивается и разделяется на два слоя. Нижний слой отделяют, упаривают на вакууме до образования устойчивых кристаллов, которые фильтруют, промывают и очищают от примесей холодным метанолом. Полученный продукт (1) содержит два геометрических изомера: цис- и транс- с разными выходами и температурами плавления. Продукт хорошо растворяется в воде.

Соединение с подобным строением может обладать стереохимической особенностью и конфигурационной устойчивостью, а также биологической активностью. Преимуществами предложенного способа является:

доступность реагентов;

проведение синтеза в безопасной среде и отсутствие применения легковоспламеняющихся жидкостей;

повышение выхода продукта за счет синтеза и пропорции реагирующих веществ.

Структура полученного соединения (1) подтверждается УФ-, ИК-, ЯМР¹H, ЯМР¹³C, масс-спектрометрией, а также элементными анализами. На фиг. 1 приводятся УФ-спектры данного вещества. Полоса поглощения в области 194-210 нм (слабый) относится к >C=C< связи. Полоса поглощения в области 218 нм (Lge2,64) относится к C=C-C₆H₄Cl, поглощение, относящееся к 294 нм, относится к группе C₆H₄Cl, поглощение в области 374 нм N (свободной пары электронов аминного азота). Спектр в области 249 и 254 (Lge 0,108-0,109) нм относится к бензольным ядрам в цис- и транс-расположениях. В масс-спектре (фиг. 2) данного соединения присутствуют интенсивные фрагменты m/z: 334(M)⁺, 296[(M-Cl)]⁺, 258[M-(2Cl)]⁺, 243[M-(CH₃2Cl)]⁺, 227[M-(CH₃CH₃2Cl)]⁺, 209[M-(CH₃CH₃CH₃2Cl)]⁺, 195[M-((CH₃)₄2Cl)]⁺, 140[M-((CN)₂(CH₃)₄2Cl)]⁺.

В спектре ЯМР¹H (6 м.д.) (фиг. 3) имеются сигналы, относящиеся к поглощению протона при: 2.60, 2.74, 2.90, 3.10, (по 3H, т, с), 4.42, 4.66 (H, с в ClC=CH), 8.01, 8.06, 8.12, 8.34 (4H, с).

В ЯМР¹³C м.д. (фиг. 4) наблюдаются химические сдвиги ядер в следующих областях: аг. C-Cl (151); C₂, C₃, C₅, C₆ (170.91, 171.37, 171.44, 171.87).

В ИК-спектрах (см⁻¹) (фиг. 5) полученного продукта имеются соответствующие полосы поглощения: 1384 (CH₃), 1654, 1649, 1635 (C=C), 3088, 792, 775 (ар.) 1066, 1047 (ар. C-Cl). Полосы поглощения в области 1654 и 1649 см⁻¹ относятся к цис- и транс-изомерам данного соединения (1).

Элементный анализ продукта показывает следующие соотношения элементов, %: C=64,76, H=5,66, N=8,51.

Рассчитанные значения для брутто-формулы C, H, N, %: C=64,47, H=5,97, N=8,35.

Хроматографический анализ проводили на хроматографических пластинках "Silifol (Чехия)" и DRieselgel 60 (Merk) Германия в системе HCOOH:CH₃COOH:H₂O:CH₃OH (150:50:300:500) (А), (C₂H₅)₃N:NH₄OH:CH₃OH:H₂O (10:10:200:400) (Б), CH₃COOH:пиридин:этилацетат (125:25:20) (В).

Проявители: растворы нигидрина и пары йода. ИК-спектры сняли на приборе SHIMADRUFTIR

Measurment. Масс-спектры сняли на приборе MALDI-TOF. Спектр ЯМР¹H получили на спектрофотометре Bruker AM-300 (соответственно 75,5 и 300 мГц) в CDCl₃ внутренний стандарт SiMe₄. Элементный анализ проводили на приборе Variomicro CHNS.

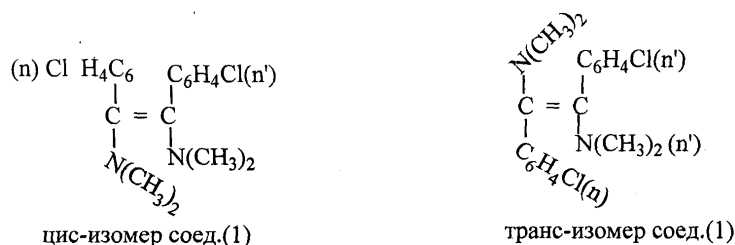
С помощью ВЭЖХ осуществили хроматографическое разделение цис- и транс-изомеров 1,2-N,N'-бис-аминотетраметил-1,2-п,п'-дихлордифенилэтилена (фиг. 6). Использование системы растворителей из CF₃COOH и воды позволяет провести быстрое (менее 6 мин) и эффективное разделение исследуемых смесей веществ на цис-изомер с выходом 55,06%, с т.пл. 225-227°C и транс-изомер с выходом 44,94% , с т.пл. 250-252°C.

Сущность изобретения поясняется следующими примерами.

Пример.

К смеси 10 мл (11 г) 0,0975 моль хлорбензола, 10 мл (9,48 г) 0,13 моль диметил-формамида, добавляют 15 мл 0,6 н NaOH (pH 12). Реакционную массу перемешивают 7 ч при 70°C, в процессе перемешивания наблюдается изменение цвета раствора в сторону желтого окрашивания и снижение pH раствора до нейтрального состояния. В конце реакции реакционная среда расслаивается и разделяется на два слоя. Нижний слой отделяют, упаривают на вакууме до образования устойчивых кристаллов. Полученный продукт промывают холодным метанолом, перекристаллизуют, из горячего метанола получают 7,630 г хроматографически чистого соединения (1) с выходом 70,32%. R_{f1}=0,85, проявитель йод (A), R_{f2}=8,08, йод (B), R_{f3}=0,71 йод (B).

Расчленение соединения (1) с помощью ВЭЖХ привело к выделению двух геометрических цис- и транс-изомеров :



Цис-изомер получается с 55,06%-ным выходом, т.пл. 225-227°C, а транс-изомер получается с выходом 44,94%, т.пл. 250-252°C соответственно. Полученный продукт (1) хорошо растворяется в воде. Качественная реакция на двойную связь:

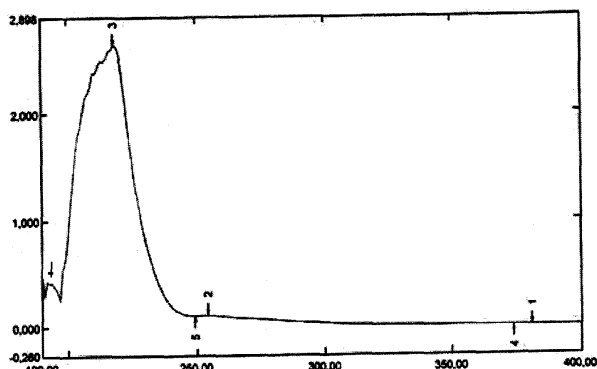
1) в пробирку наливают несколько мл раствора марганцового кислого калия (1%), добавляют несколько капель серной кислоты (конц.) и 3-4 мл водного раствора полученного соединения (1). При встряхивании происходит обесцвечивание раствора, подтверждающее присутствие двойной связи;

2) в пробирку наливают 2 мл водного раствора продукта (1) и по каплям прибавляют бромную воду. Происходит обесцвечивание брома, свидетельствующее о присутствии двойной связи;

3) качественная реакция на присутствие ионов хлора. В пробирку наливают 5 мл водного раствора продукта (1) и 1 мл раствора (4%) азотнокислого серебра, сразу же выпадает белый осадок хлористого серебра, при стоянии происходит почернение осадка.

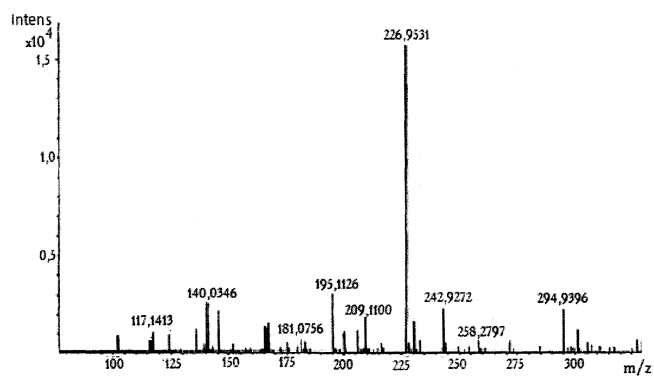
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения 1,2-N,N'-бис-аминотетраметил-1,2-п,п'-дихлордифенилэтилена путем взаимодействия диметилформамида и хлорбензола в щелочной среде (NaOH) при нагревании при 70°C в течение 7 ч, при этом реакционная среда расслаивается и разделяется на два слоя, затем нижний слой отделяют, упаривают в вакууме до образования устойчивых кристаллов, которые фильтруют, промывают холодным метанолом и перекристаллизовывают из горячего метанола.

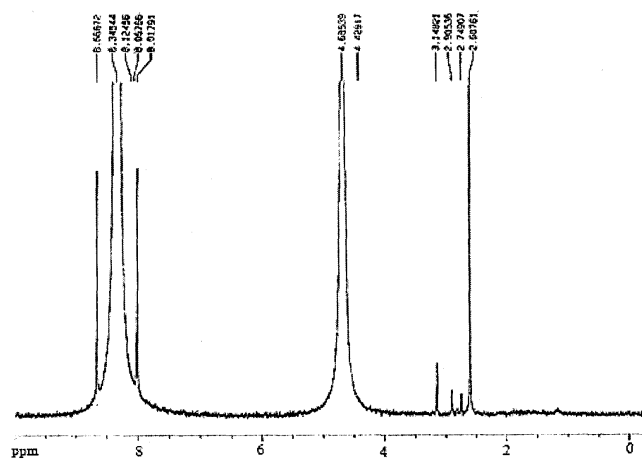


Фиг. 1

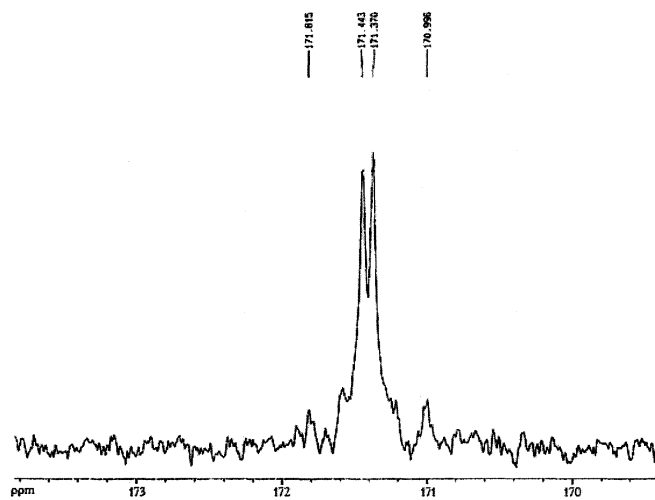
039261



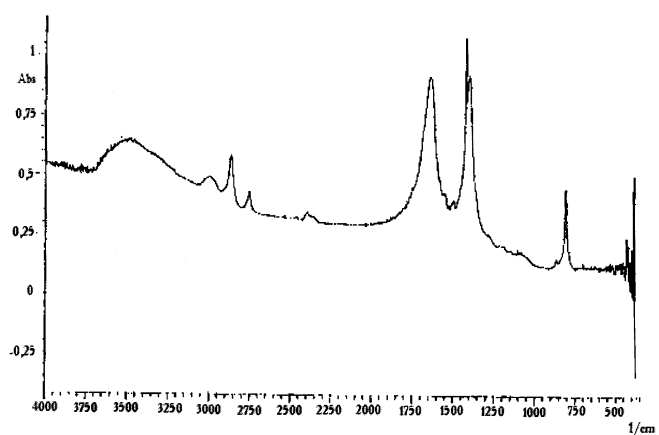
Фиг. 2



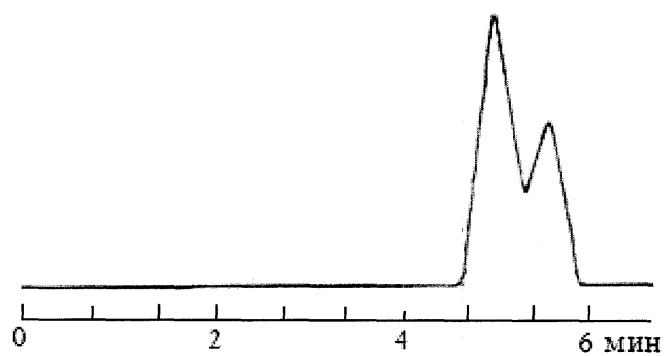
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2