



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C07C 41/01 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2016151480, 27.12.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.12.2016Дата регистрации:
02.02.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.12.2016

(45) Опубликовано: 02.02.2018 Бюл. № 4

Адрес для переписки:

107076, Москва, ул. Богородский вал, 3, НИЦ
"Курчатовский институт" - ИРЕА, директору
О.А.Жданович

(72) Автор(ы):

Егоров Антон Сергеевич (RU),
Возняк Алена Игоревна (RU),
Иванов Виталий Сергеевич (RU),
Чайка Валерия Александровна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное унитарное
предприятие "Институт химических
реактивов и особо чистых химических
веществ Национального исследовательского
центра "Курчатовский институт" (НИЦ
"Курчатовский институт" - ИРЕА) (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: SU 236483 A1, 05.03.1976. GB
2025403 A, 23.01.1980. US 4384135 A1,
17.05.1983. SU 40345 A1, 31.12.1934.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРАМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения тетраметильных производных дифенилового эфира, применяемых в качестве исходных соединений при получении полиимидных матриц, используемых при получении высокотермостойких композиционных материалов, клеев и покрытий, применяемых в авиационной и аэрокосмической отраслях, в судостроении и автомобилестроении и при производстве строительных материалов. Способ осуществляют реакцией Ульмана с использованием в качестве исходных реагентов фенолов и галогенбензолов в присутствии катализаторов с последующим выделением конечных продуктов. При этом реакцию проводят при кипении реакционной массы и при непрерывном перемешивании реагентов в среде апротонного органического растворителя при мольном соотношении исходных фенолов к галогенбензолам, равном 1:1 или 1:2 или 2:1, и в присутствии прокаленного

карбоната калия, йодида меди и краун-эфиров взятых в количествах, соответствующих их мольному соотношению к фенолам, соответственно равному: (1-4:1) - для карбоната калия, (0,05-0,1:1) - для йодида меди(I) и (0,001-0,01:1) - для краун-эфиров. Реакцию взаимодействия замещенных фенолов и замещенных галогенбензолов осуществляют при дозированном трехкратном введении в реакционную массу на каждом этапе по 1/3 от рассчитанного общего веса каждого реагента: карбоната калия, йодида меди(I) и краун-эфира при следующем временном режиме внесения этих компонентов: первую 1/3 часть этих трех реагентов вводят на начальном этапе, через 4-8 часов проведения реакции при кипении в среде апротонного растворителя вводят вторую 1/3 часть, еще через 4-8 часов осуществления реакции в том же режиме вводят последнюю 1/3 часть всех трех реагентов и кипятят реакционную массу при

перемешивании еще 4-8 часов, после чего осуществляют выделение целевого продукта, включающее охлаждение реакционной массы, разбавление ее водой и обработку 50%-ной серной кислотой, экстракцию толуолом, обработку толуольных фракций насыщенным

хлоридом натрия, сушку над хлористым кальцием и вакуумную перегонку. Предлагаемый способ позволяет получить целевые продукты с более высокими выходами и более чистыми. 4 з.п. ф-лы, 8 пр.

R U 2 6 4 3 5 1 9 C 1

R U 2 6 4 3 5 1 9 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C07C 41/01 (2006.01)
C07C 43/275 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
C07C 41/01 (2006.01)

(21)(22) Application: **2016151480, 27.12.2016**

(24) Effective date for property rights:
27.12.2016

Registration date:
02.02.2018

Priority:

(22) Date of filing: **27.12.2016**

(45) Date of publication: **02.02.2018** Bull. № 4

Mail address:

**107076, Moskva, ul. Bogorodskij val, 3, NITS
"Kurchatovskij institut" - IREA, direktoru
O.A.Zhdanovich**

(72) Inventor(s):

**Egorov Anton Sergeevich (RU),
Voznyak Alena Igorevna (RU),
Ivanov Vitalij Sergeevich (RU),
Chajka Valeriya Aleksandrovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe unitarnoe
predpriyatie "Institut khimicheskikh reaktivov
i osobo chistyx khimicheskikh veshchestv
Natsionalnogo issledovatel'skogo tsentra
"Kurchatovskij institut" (NITS "Kurchatovskij
institut" - IREA) (RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING TETRAMETHYL DERIVATIVES OF DIPHENYL ETHER

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method is carried out by the Ulman reaction using phenols and halobenzenes as starting materials in the presence of catalysts, followed by isolation of the final products. The reaction is carried out by boiling the reaction mixture and continuously mixing the reactants in an aprotic organic solvent medium at a molar ratio of the starting phenols to halobenzenes of 1:1 or 1:2 or 2:1 and in the presence of calcined potassium carbonate, copper iodide and crown ethers (1:4:1) for potassium carbonate, (0.05-0.1:1) for copper (I) iodide and (0.001-0.01:1) for crown ethers. The reaction of substituted phenols and substituted halobenzenes is carried out with a three-fold dose of 1/3 of the calculated total weight of each reagent: potassium carbonate, copper (I) iodide and crown ether in each step in the next time mode of

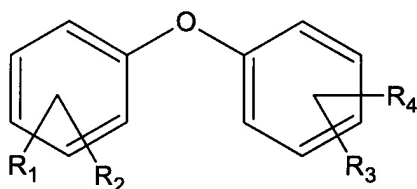
application of these components: the first 1/3 part of these three reagents is introduced at the initial stage, after 4-8 hours of reaction, the second 1/3 part is introduced into the boiling medium in an aprotic solvent medium, after another 4-8 hours of reaction, the last 1/3 part of all three reagents is introduced and the reaction mass is boiled with stirring for an additional 4-8 hours, after which the desired product is isolated, including cooling the reaction mass, diluting it with water and treating with 50% sulfuric acid, extraction with toluene, treatment of toluene fractions with saturated sodium chloride, drying over calcium chloride and vacuum distillation are also performed.

EFFECT: target products with higher yields and more pure.

5 cl, 8 ex

Предлагаемое изобретение относится к способам получения алкильных производных дифенилового эфира и непосредственно касается тетраметильных производных дифенилового эфира, применяемых в качестве исходных соединений при получении полиимидных матриц, используемых при получении высокотермостойких композиционных материалов, клеев и покрытий, применяемых в авиационной и аэрокосмической отраслях, в судо- и автомобилестроении, при производстве строительных материалов.

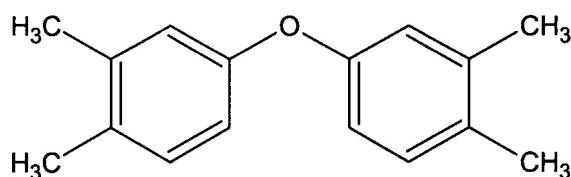
Настоящее изобретение относится к производным дифенилового эфира, которые имеют общую структурную формулу:



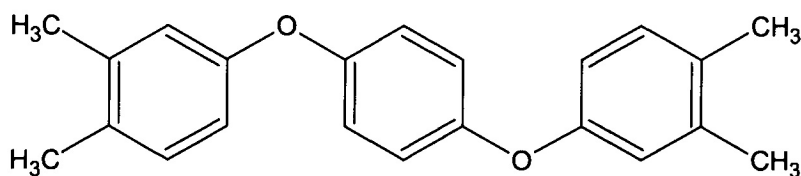
где R_1 , R_2 , R_3 , R_4 - различные функциональные заместители.

Изучаемым объектом непосредственно являются тетраметильные производные дифенилового эфира, являющиеся простыми эфирами. К ним относятся известные соединения, описанные ранее:

3,3',4,4'-тетраметилдифенилоксид (US 2731447, C08G 73/10, 1956)



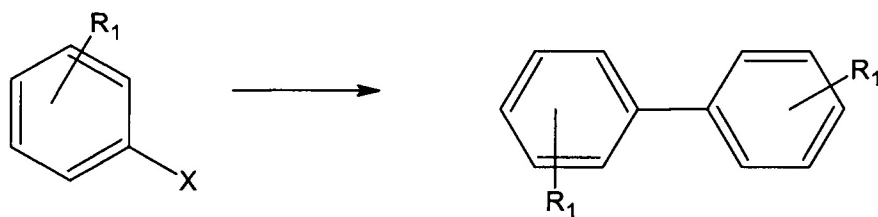
1,4-бис(3',4'-диметилфенокси)-бензол (SU 236483, C07C 63/00, 1976)



Основной метод получения данных соединений основан на межфазной реакции Ульмана и описан в ряде работ, цитированных ниже.

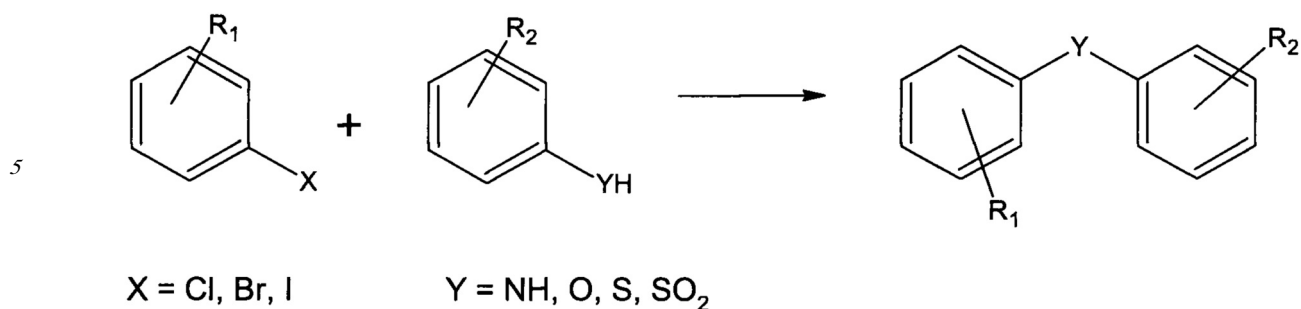
Известно, что под реакцией Ульмана подразумевается несколько реакций проводимых в присутствии меди или ее соединений:

- гомосочетание арилгалогенидов или гетероарилгалогенидов:



$X = Cl, Br, I$

- арилирование фенолов, аминов, амидов, тиофенолов, сульфоновых кислот:



10 Реакцию Ульмана обычно осуществляют при нагревании в инертном растворителе. Выявлено, что она протекает легче при наличии электроноакцепторного заместителя в арилгалогениде в орто-положении [Общая органическая химия, пер. с англ., т. 1, М., 1981, с. 425-28; Fan ta P.E., "Synthesis", 1974, №1, р. 9-21. Перевод В.В. Жданкина].

15 При этом фенольные компоненты часто вводят в виде солей, которые получают действием щелочей, щелочных металлов, их алкоголятов, а также амида или гидрида натрия. Более активными, по-видимому, являются калиевые соли. Их употребляют чаще фенолятов натрия [Lewis E.A. et al. Atomic-scale insight into the formation, mobility and reaction of Ullmann coupling intermediates // Chemical Communications. - 2014. - Т. 50. - №. 8. - С. 1006-1008].

20 В качестве исходных соединений могут применяться ароматические галогенпроизводные и свободные фенолы, но тогда в смесь для перевода их в калиевые соли добавляют карбонат калия (K_2CO_3). В этом случае за счет отсутствия необходимости проведения отдельной стадии получения фенолята значительно упрощается технологический процесс, который, кроме того, осуществляется без

25 снижения выхода получаемых эфиров [Полиимиды. Синтез, свойства, применение / Э.Т. Крутько [и др.] / Под общ. ред. Н.Р. Прокопчука. - Минск: БГТУ, 2002. - 303 с.].

Реакция Ульмана обычно проводится в присутствии катализаторов. Чаще всего в качестве катализатора в реакции конденсации Ульмана применяются: металлическая медь и ее соли, а именно дихлорид меди (II) (CuCl_2), хлорид меди (I) (CuCl), сульфат

30 меди (II) (CuSO_4), диацетат меди (II) ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), карбонат меди (II) (CuCO_3), медные соли алкилнафталинсульфокислот, алкилдифенилдисульфокислот и фенолов, а также комплексные соединения двухвалентной меди состава $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{CuCl}_2$ [Грагеров И.П., Касухин Л.Ф. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ УЛЬМАНА // Журнал органической химии. - 1969. - Т. 5. - №. 1-6. - С. 3].

35

В процессе исследований выявлено, что соли других щелочных и щелочноземельных металлов, а также иона аммония, например, тетраборат натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), ацетат лития (CH_3COOLi), ацетат натрия (CH_3COONa), ацетат калия (CH_3COOK), карбонат аммония ($\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, карбонат натрия (Na_2CO_3), карбонат кальция (CaCO_3) в этой реакции

40 неэффективны [Мороз А.А., Шварцберг М.С. Эфирная конденсация Ульмана // Успехи химии, 1974, т. 43, в. 8, с. 1443-61].

В качестве прототипа заявляемого способа выбран описанный ранее способ получения одного из тетраметильных производных дифенилового эфира, а именно 1,4-бис(3',4'-диметилфенокси)бензола, осуществляемый реакцией Ульмана с использованием

45 в качестве исходных продуктов диметилзамещенного фенола (ксилола) и диметилзамещенного галогенбензола (дибромбензола) (SU 236483, C07C 63/00, 1976).

В данном патенте получают 1,4-бис(3',4'-диметилфенокси)-бензола по следующей схеме: смешивают 4 мольных эквивалента ксилола, 1 мольный эквивалент 3,4-

диметилбромбензола, 2 мольных эквивалента гидроксида калия, нагревают в течение 1 часа до 110°C, затем добавляют порошок активированной металлической меди и нагревают в течении 6-ти часов при 250°C, охлаждают до комнатной температуры и подвергают полученный продукт многостадийной обработке. Для этого его промывают многократно водой, отфильтровывают на воронке Бюхнера, перегоняют под вакуумом, собирая фракции воды и непрореагировавшего бромбензола, полученный осадок подвергают перекристаллизации в этаноле и после чего выделяют продукт с 47% выходом (в расчете на бромбензол).

Для расширения ассортимента тетраметильных производных дифенилового эфира, получаемых реакцией Ульмана, а также для повышения эффективности процесса их получения и повышения чистоты получаемых веществ предлагается новый способ получения - Способ получения тетраметильных производных дифенилового эфира, осуществляемый реакцией Ульмана с использованием в качестве исходных реагентов фенолов и галогенбензолов, и в присутствии катализаторов с последующим выделением конечных продуктов, при этом реакцию проводят при кипении реакционной массы и при непрерывном перемешивании реагентов в среде апротонного органического растворителя при мольном соотношении исходных фенолов к галогенбензолам, равном 1:1 или 1:2 или 2:1, и в присутствии прокаленного карбоната калия, иодида меди (I) и краун-эфиров, взятых в количествах, соответствующих их мольному соотношению к фенолам, соответственно равному: (1-4:1) - для карбоната калия, (0,05-0,1:1) - для иодида меди (I) и (0,001-0,01:1) - для краун-эфиров, причем реакция взаимодействия замещенных фенолов и замещенных галогенбензолов осуществляется при дозированном трехкратном введении в реакционную массу на каждом этапе по 1/3 от рассчитанного общего веса каждого реагента: карбоната калия, иодида меди (I) и краун-эфира при следующем временном режиме внесения этих компонентов: первую 1/3 часть этих трех реагентов вводят на начальном этапе, через 4-8 часов проведения реакции при кипении в среде апротонного растворителя вводят вторую 1/3 часть, еще через 4-8 часов осуществления реакции в том же режиме вводят последнюю 1/3 часть всех трех реагентов и кипятят реакционную массу при перемешивании еще 4-8 часов, после чего осуществляют выделение целевого продукта, включающее охлаждение реакционной массы, разбавление ее водой и обработку 50%-ной серной кислотой, экстракцию толуолом, обработку толуольных фракций насыщенным хлоридом натрия, сушку над хлористым кальцием и вакуумную перегонку.

В качестве замещенного фенола используют, предпочтительно, гидрохинон или 3,4-диметилфенол.

В качестве замещенного галогенбензола используют, предпочтительно, 3,4-диметилбромбензол или пара-дибромбензол.

В качестве краун-эфира используют соединения из группы: 15-краун-5, 18-краун-6, 21-краун-7, 24-краун-8.

Предпочтительно, процесс проводят в среде пиридина.

Как видно, в качестве исходных продуктов в предлагаемом способе в качестве фенола может быть использован не только 3,4-диметилфенол (ксилол), который используется в способе-прототипе (SU 236483), но и другие фенолы, например, гидрохинон, а в качестве галоидбензолов - не только пара-дибромбензол, как в прототипе, но и другие галоидбензолы, например, 3,4-диметилбромбензол.

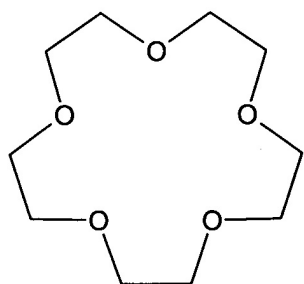
Реакция Ульмана в способе-прототипе и в предлагаемом способе проводится в присутствии калийсодержащего соединения, но в способе-прототипе это гидроксид калия, используемый в количестве 0,5 мольных эквивалента по отношению к исходному

фенолу, а в предлагаемом способе это прокаленный карбонат калия, используемый в количестве, составляющем 1-4 мольных эквивалента по отношению к количеству исходного свободного фенола. Именно замена гидроксида калия, являющегося сильным основанием, на калиевую соль - карбонат калия приводит к снижению количества образующихся побочных продуктов, а значит, и к повышению чистоты конечных продуктов.

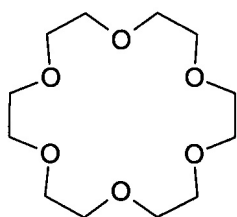
Существенное отличие предлагаемого способа от прототипа состоит в том, что в новом способе используют смесь сразу двух катализаторов: иодида меди (I) и краун-эфира. Катализаторы используются в количестве, соответствующем (0,05-0,1 мольных эквивалента) - для иодида меди (I) и (0,001-0,01 мольных эквивалента) - для краун-эфира, по отношению к количеству исходного свободного фенола. В то время как в способе-прототипе в качестве катализатора используется активированная порошкообразная металлическая медь (в количестве 0,08 мольных эквивалента по отношению к исходному фенолу). Использование такого суммарного катализатора повышает эффективность процесса синтеза. К тому же использование иодида меди (I) позволяет избежать стадии активирования медного катализатора, которая необходима при применении порошкообразной меди. Особенность предлагаемого способа заключается и в применении дополнительно к соединению меди в качестве катализатора краун-эфиров, выбранных из группы известных, перечисленных ниже соединений.

В качестве краун-эфира используют соединения из группы:

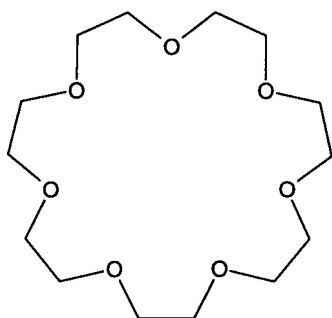
15-краун-5



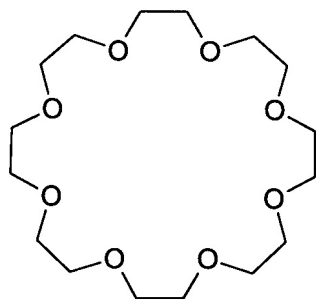
18-краун-6



21-краун-7



24-краун-8



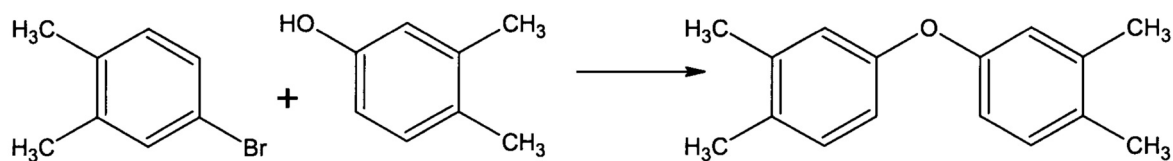
Использование краун-эфиров является необходимым условием проведения рассматриваемой гетерогенной реакции, поскольку они - краун-эфиры, являясь катализаторами межфазного переноса, способствуют увеличению выхода конечных продуктов по сравнению с прототипом и другими аналогами.

Отличие предлагаемого способа от прототипа состоит и в том, что в предлагаемом способе процесс проводится в апротонном органическом растворителе, например, N-метилпирролидоне, диметилформамиде, пиридине, что понижает температуру проведения реакции, и что, в свою очередь, снижает количество побочных реакций, а также облегчает аппаратное оформление работы.

Экспериментальные исследования показали, что существенное влияние на процесс оказывает выбранный способ внесения исходных соединений, а именно поэтапное дозированное введение карбоната калия, иодида меди (I) и краун-эфира. Для этого до начала процесса конденсации необходимое рассчитанное количество карбоната калия, иодида меди (I) и краун-эфира разделяют каждый по отдельности на три равные части и затем в колбу (реактор) вводят первую часть этих трех реагентов и выдерживают по отработанной схеме в течение 4-8 часов, затем к реакционной массе не прекращая перемешивание при кипении добавляют вторую часть карбоната калия, иодида меди (I) и краун-эфира и продолжают процесс синтеза в тех же условиях в течение еще 4-8 часов и затем добавляют третью порцию карбоната калия, иодида меди (I) и краун-эфира и реакционную массу кипятят при перемешивании в течение еще 4-8 часов, после чего охлаждают и подвергают дальнейшей обработке. Учитывая тот факт, что протекающая реакция является гетерофазной, такое поэтапное дозированное смешение реагентов препятствует загрязнению поверхностей твердых реагентов (основания - карбоната калия) и катализатора (иодида меди (I)), что способствует повышению выхода реакции по сравнению с аналогами и повышению чистоты получаемых соединений. Для дальнейшего выделения конечных продуктов проводятся последовательные стадии обработки реакционной массы: охлаждение реакционной массы, разбавление ее водой и обработка 50%-ной серной кислотой, экстракция органическим растворителем - толуолом, сушка и вакуумная перегонка толуолом, обработка толуольных фракций насыщенным хлоридом натрия, сушка над хлористым кальцием и вакуумная перегонка. Данные стадии осуществляются известными химическими методами.

Ниже приводятся примеры, иллюстрирующие данное изобретение.

Пример 1 (получение 3,3',4,4'-тетраметилдифенилоксида).

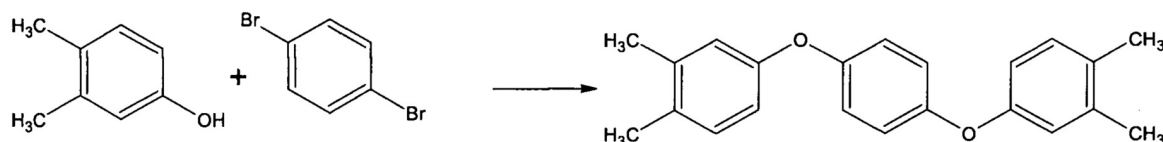


В трехгорлую круглодонную колбу объемом 2000 мл, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, вводом и выводом инертного газа, загружают 300 г (1,62 моль) 3,4-диметилбромбензола, 198 г (1,62 моль) 3,4-диметилфенола, 300 мл пиридина и при перемешивании добавляют 45 г (0,32 моль) прокаленного карбоната калия, 5 г (0,027 моль) иодида меди (I), 0,14 г (0,00054 моль) 18-краун-6 нагревают до кипения и кипятят. Через 8 часов добавляют (не прекращая перемешивание при кипении) вторую порцию 90 г (0,648 моль) прокаленного карбоната калия, 5 г (0,027 моль) иодида меди (I), 0,14 г (0,00054 моль) 18-краун-6, спустя еще 8 часов добавляют (не прекращая перемешивание при кипении) третью порцию 90 г (0,648 моль) прокаленного карбоната калия, 5 г (0,027 моль) иодида меди (I), 0,14 г (0,00054 моль) 18-краун-6, кипятят при перемешивании еще 8 часов и охлаждают до комнатной температуры.

К реакционной смеси прибавляют 600 мл воды и полученную массу выливают в 760 мл 50% раствора серной кислоты, экстрагируют 3 раза по 500 мл толуолом.

Объединенные органические фракции промывают насыщенным раствором хлорида натрия (200 мл) и высушивают над хлоридом кальция (60 г). Отгоняют при вакууме 10 мм рт. ст. растворитель. Остаток перегоняют в вакууме 1,2 мм рт. ст. Получают 157,5 г 3,3',4,4'-тетраметилдифенилоксида (выход 42%) в расчете на 3,4-диметилфенол.

Пример 2 (получение 1,4-бис(3',4'-диметилфенокси)-бензола)

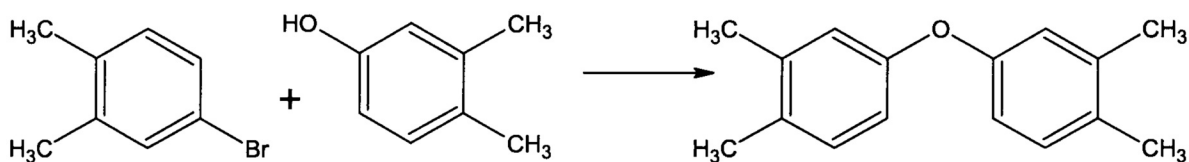


В трехгорлую круглодонную колбу объемом 500 мл, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, вводом и выводом инертного газа, загружают 20,7 г (0,17 моль) 3,4-диметилфенола, 20 г (0,085 моль) пара-дибромбензола, 150 мл пиридина и при перемешивании добавляют 15,7 г (0,11 моль) прокаленного карбоната калия, 0,53 г (0,0028 моль) иодида меди (I), 0,07 г (0,0002 моль) 24-краун-8 нагревают до кипения и кипятят. Через 4 часа добавляют (не прекращая перемешивание при кипении) вторую порцию 15,7 г (0,11 моль) прокаленного карбоната калия, 0,53 г (0,0028 моль) иодида меди (I), 0,07 г (0,0002 моль) 24-краун-8, спустя еще 4 часа добавляют (не прекращая перемешивание при кипении) третью порцию 15,7 г (0,11 моль) прокаленного карбоната калия, 0,53 г (0,0028 моль) иодида меди (I), 0,07 г (0,0002 моль) 24-краун-8, кипятят при перемешивании еще 4 часа и охлаждают до комнатной температуры.

К реакционной смеси прибавляют 200 мл воды и полученную массу выливают в 300 мл 50% раствора серной кислоты, экстрагируют 3 раза по 200 мл толуолом.

Объединенные органические фракции промывают насыщенным раствором хлорида натрия (150 мл) и высушивают над хлоридом кальция (30 г). Отгоняют при вакууме 10 мм рт. ст. растворитель. Остаток перегоняют в вакууме 1 мм рт. ст. Получают 14,06 г 1,4-бис(3',4'-диметилфенокси)-бензола (выход 52%) в расчете на 3,4-диметилфенол.

Пример 3 (получение 3,3',4,4'-тетраметилдифенилоксида)



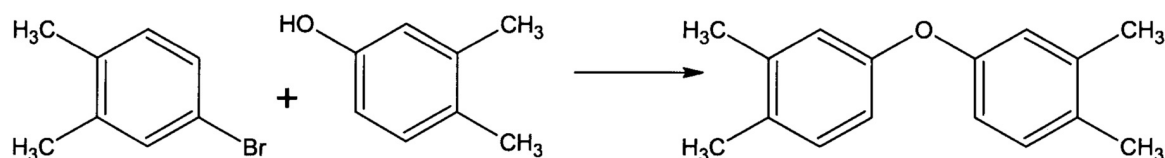
В трехгорлую круглодонную колбу объемом 500 мл, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, вводом и выводом инертного газа, загружают 30 г (0,16 моль) 3,4-диметилбромбензола, 19,8 г (0,16 моль) 3,4-диметилфенола, 200 мл

пиридина и при перемешивании добавляют 29,6 г (0,212 моль) прокаленного карбоната калия, 1 г (0,006 моль) иодида меди (I), 0,15 г (0,0005 моль) 21-краун-7 нагревают до кипения и кипятят. Через 4 часа добавляют (не прекращая перемешивание при кипении) вторую порцию добавляют 29,6 г (0,212 моль) прокаленного карбоната калия, 1 г (0,006 моль) иодида меди (I), 0,15 г (0,0005 моль) 21-краун-7, спустя еще 4 часа добавляют (не прекращая перемешивание при кипении) третью порцию добавляют 29,6 г (0,212 моль) прокаленного карбоната калия, 1 г (0,006 моль) иодида меди (I), 0,15 г (0,0005 моль) 21-краун-7, кипятят при перемешивании еще 4 часа и охлаждают до комнатной температуры.

К реакционной смеси прибавляют 200 мл воды и полученную массу выливают в 300 мл 50% раствора серной кислоты, экстрагируют 3 раза по 150 мл толуолом.

Объединенные органические фракции промывают насыщенным раствором хлорида натрия (100 мл) и высушивают над хлоридом кальция (20 г). Отгоняют при вакууме 10 мм рт. ст. растворитель. Остаток перегоняют в вакууме 2 мм рт. ст. Получают 14,5 г 3,3',4,4'-тетраметилдифенилоксида (выход 40%) в расчете на 3,4-диметилфенол.

Пример 4 (получение 3,3',4,4'-тетраметилдифенилоксида)

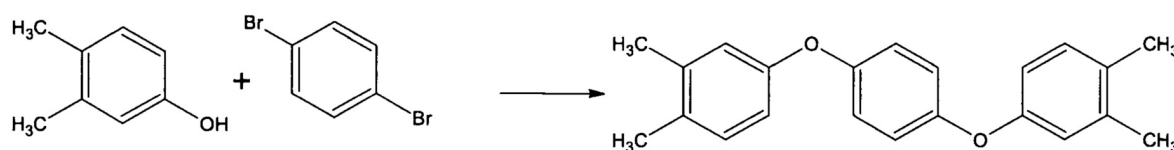


В трехгорлую круглодонную колбу объемом 500 мл, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, вводом и выводом инертного газа, загружают 15 г (0,08 моль) 3,4-диметилбромбензола, 10 г (0,08 моль) 3,4-диметилфенола, 150 мл пиридина и при перемешивании добавляют 4 г (0,03 моль) прокаленного карбоната калия, 0,5 г (0,003 моль) иодида меди (I), 0,03 г (0,0001 моль) 21-краун-7 нагревают до кипения и кипятят. Через 4 часа добавляют (не прекращая перемешивание при кипении) вторую порцию добавляют 4 г (0,03 моль) прокаленного карбоната калия, 0,5 г (0,003 моль) иодида меди (I), 0,03 г (0,0001 моль) 21-краун-7, спустя еще 6 часов добавляют (не прекращая перемешивание при кипении) третью порцию добавляют 4 г (0,03 моль) прокаленного карбоната калия, 0,5 г (0,003 моль) иодида меди (I), 0,03 г (0,0001 моль) 21-краун-7, кипятят при перемешивании еще 7 часов и охлаждают до комнатной температуры.

К реакционной смеси прибавляют 150 мл воды и полученную массу выливают в 200 мл 50% раствора серной кислоты, экстрагируют 3 раза по 100 мл толуолом.

Объединенные органические фракции промывают насыщенным раствором хлорида натрия (100 мл) и высушивают над хлоридом кальция (20 г). Отгоняют при вакууме 10 мм рт. ст. растворитель. Остаток перегоняют в вакууме 1 мм рт. ст.. Получают 9 г 3,3',4,4'-тетраметилдифенилоксида (выход 50%) в расчете на 3,4-диметилфенол.

Пример 5 (получение 1,4-бис(3',4'-диметилфенокси)-бензола).



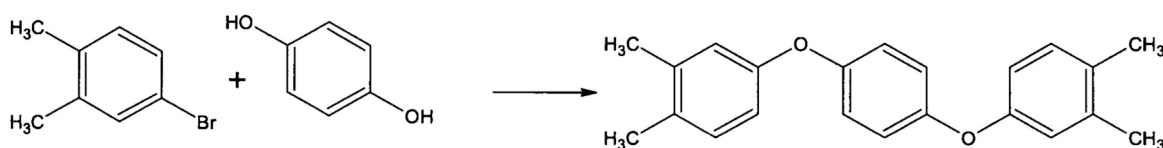
В трехгорлую круглодонную колбу объемом 500 мл, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, вводом и выводом инертного газа, загружают 20,7 г (0,17 моль) 3,4-диметилфенола, 20 г (0,085 моль) пара-дибромбензола, 150 мл

пиридина и при перемешивании добавляют 15,7 г (0,11 моль) прокаленного карбоната калия, 0,53 г (0,0028 моль) иодида меди (I), 0,1 г (0,0003 моль) 24-краун-8 нагревают до кипения и кипятят. Через 6 часов добавляют (не прекращая перемешивание при кипении) вторую порцию 15,7 г (0,11 моль) прокаленного карбоната калия, 0,53 г (0,0028 моль) иодида меди (I), 0,1 г (0,0003 моль) 24-краун-8, спустя еще 6 часов добавляют (не прекращая перемешивание при кипении) третью порцию 15,7 г (0,11 моль) прокаленного карбоната калия, 0,53 г (0,0028 моль) иодида меди (I), 0,1 г (0,0003 моль) 24-краун-8, кипятят при перемешивании еще 6 часов и охлаждают до комнатной температуры.

К реакционной смеси прибавляют 200 мл воды и полученную массу выливают в 300 мл 50% раствора серной кислоты, экстрагируют 3 раза по 200 мл толуолом.

Объединенные органические фракции промывают насыщенным раствором хлорида натрия (150 мл) и высушивают над хлоридом кальция (30 г). Отгоняют при вакууме 10 мм рт. ст. растворитель. Остаток перегоняют в вакууме 1,5 мм рт. ст. Получают 13,5 г 1,4-бис(3',4'-диметилфенокси)-бензола (выход 50%) в расчете на 3,4-диметилфенол.

Пример 6 (получение 1,4-бис(3',4'-диметилфенокси)-бензола)

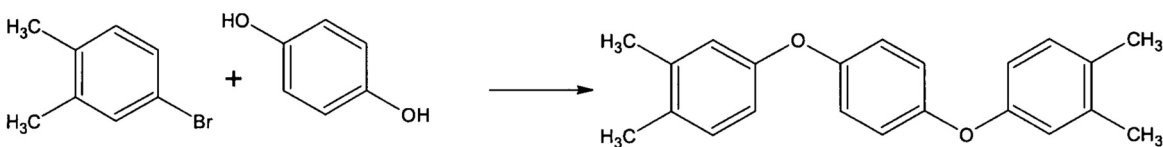


В трехгорлую круглодонную колбу объемом 250 мл, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, вводом и выводом инертного газа, загружают 10 г (0,09 моль) гидрохинона, 33,3 г (0,18 моль) 3,4-диметилбромбензола, 100 мл пиридина и при перемешивании добавляют 16,56 г (0,12 моль) прокаленного карбоната калия, 0,57 г (0,003 моль) иодида меди (I), 0,08 г (0,0003 моль) 18-краун-6 нагревают до кипения и кипятят. Через 5 часов добавляют (не прекращая перемешивание при кипении) вторую порцию 16,56 г (0,12 моль) прокаленного карбоната калия, 0,57 г (0,003 моль) иодида меди (I), 0,08 г (0,0003 моль) 18-краун-6, спустя еще 5 часов добавляют (не прекращая перемешивание при кипении) третью порцию 16,56 г (0,12 моль) прокаленного карбоната калия, 0,57 г (0,003 моль) иодида меди (I), 0,08 г (0,0003 моль) 18-краун-6, кипятят при перемешивании еще 5 часов и охлаждают до комнатной температуры.

К реакционной смеси прибавляют 200 мл воды и полученную массу выливают в 250 мл 50% раствора серной кислоты, экстрагируют 3 раза по 150 мл толуолом.

Объединенные органические фракции промывают насыщенным раствором хлорида натрия (100 мл) и высушивают над хлоридом кальция (20 г). Отгоняют при вакууме 10 мм рт. ст. растворитель. Остаток перегоняют в вакууме 1 мм рт. ст. Получают 15,1 г 1,4-бис(3',4'-диметилфенокси)-бензола (выход 53%) в расчете на гидрохинон.

Пример 7 (получение 1,4-бис(3',4'-диметилфенокси)-бензола)



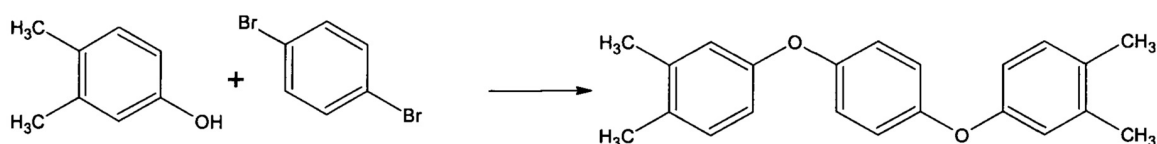
В трехгорлую круглодонную колбу объемом 250 мл, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, вводом и выводом инертного газа, загружают 10 г (0,09 моль) гидрохинона, 33,3 г (0,18 моль) 3,4-диметилбромбензола, 100 мл пиридина и при перемешивании добавляют 16,56 г (0,12 моль) прокаленного карбоната калия, 0,57 г (0,003 моль) иодида меди (I), 0,03 г (0,00015 моль) 15-краун-5 нагревают до кипения и кипятят. Через 7 часов добавляют (не прекращая перемешивание при кипении) вторую

порцию 16,56 г (0,12 моль) прокаленного карбоната калия, 0,57 г (0,003 моль) иодида меди (I), 0,03 г (0,00015 моль) 15-краун-5, спустя еще 6 часов добавляют (не прекращая перемешивание при кипении) третью порцию 16,56 г (0,12 моль) прокаленного карбоната калия, 0,57 г (0,003 моль) иодида меди (I), 0,03 г (0,00015 моль) 15-краун-5, кипятят при перемешивании еще 5 часов и охлаждают до комнатной температуры.

К реакционной смеси прибавляют 200 мл воды и полученную массу выливают в 250 мл 50% раствора серной кислоты, экстрагируют 3 раза по 150 мл толуолом.

Объединенные органические фракции промывают насыщенным раствором хлорида натрия (100 мл) и высушивают над хлоридом кальция (20 г). Отгоняют при вакууме 10 мм рт. ст. растворитель. Остаток перегоняют в вакууме 2 мм рт. ст. Получают 14,3 г 1,4-бис(3',4'-диметилфенокси)-бензола (выход 50%) в расчете на гидрохинон.

Пример 8 (получение 1,4-бис(3',4'-диметилфенокси)-бензола)



В трехгорлую круглодонную колбу объемом 500 мл, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, вводом и выводом инертного газа, загружают 20,7 г (0,17 моль) 3,4-диметилфенола, 20 г (0,085 моль) пара-дибромбензола, 150 мл пиридина и при перемешивании добавляют 15,7 г (0,11 моль) прокаленного карбоната калия, 0,53 г (0,0028 моль) иодида меди (I), 0,12 г (0,00056 моль) 15-краун-5 нагревают до кипения и кипятят. Через 8 часов добавляют (не прекращая перемешивание при кипении) вторую порцию 15,7 г (0,11 моль) прокаленного карбоната калия, 0,53 г (0,0028 моль) иодида меди (I), 0,12 г (0,00056 моль) 15-краун-5, спустя еще 8 часов добавляют (не прекращая перемешивание при кипении) третью порцию 15,7 г (0,11 моль) прокаленного карбоната калия, 0,53 г (0,0028 моль) иодида меди (I), 0,12 г (0,00056 моль) 15-краун-5, кипятят при перемешивании еще 8 часов и охлаждают до комнатной температуры.

К реакционной смеси прибавляют 200 мл воды и полученную массу выливают в 300 мл 50% раствора серной кислоты, экстрагируют 3 раза по 200 мл толуолом.

Объединенные органические фракции промывают насыщенным раствором хлорида натрия (150 мл) и высушивают над хлоридом кальция (30 г). Отгоняют при вакууме 10 мм рт. ст. растворитель. Остаток перегоняют в вакууме 1 мм рт. ст. Получают 16,3 г 1,4-бис(3',4'-диметилфенокси)-бензола (выход 60%) в расчете на 3,4-диметилфенол.

Таким образом, новый способ позволяет получать производные дифенилового эфира с более высокими выходами и более чистыми по сравнению с ранее известными способами проведения реакции Ульмана.

(57) Формула изобретения

1. Способ получения тетраметильных производных дифенилового эфира, осуществляемый реакцией Ульмана с использованием в качестве исходных реагентов фенолов и галогенбензолов, и в присутствии катализаторов с последующим выделением конечных продуктов, отличающийся тем, реакцию проводят при кипении реакционной массы и при непрерывном перемешивании реагентов в среде апротонного органического растворителя при мольном соотношении исходных фенолов к галогенбензолам, равном 1:1 или 1:2 или 2:1, и в присутствии прокаленного карбоната калия, иодида меди и краун-эфиров, взятых в количествах, соответствующих их мольному соотношению к фенолам, соответственно равному: (1-4:1) - для карбоната калия, (0,05-0,1:1) - для иодида

меди(I) и (0,001-0,01:1) - для краун-эфиров, причем реакция взаимодействия замещенных фенолов и замещенных галогенбензолов осуществляется при дозированном трехкратном введении в реакционную массу на каждом этапе по 1/3 от рассчитанного общего веса каждого реагента: карбоната калия, иодида меди(I) и краун-эфира при следующем
5 временном режиме внесения этих компонентов: первую 1/3 часть этих трех реагентов вводят на начальном этапе, через 4-8 часов проведения реакции при кипении в среде апротонного растворителя вводят вторую 1/3 часть, еще через 4-8 часов осуществления реакции в том же режиме вводят последнюю 1/3 часть всех трех реагентов и кипятят реакционную массу при перемешивании еще 4-8 часов, после чего осуществляют
10 выделение целевого продукта, включающее охлаждение реакционной массы, разбавление ее водой и обработку 50-%-ной серной кислотой, экстракцию толуолом, обработку толуольных фракций насыщенным хлоридом натрия, сушку над хлористым кальцием и вакуумную перегонку.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве замещенного фенола используют
15 гидрохинон или 3,4-диметилфенол.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве замещенного галогенбензола используют 3,4-диметилбромбензол или пара-дибромбензол.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве краун-эфира используют соединения из группы: 15-краун-5, 18-краун-6, 21-краун-7, 24-краун-8.

20 5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что, предпочтительно, процесс проводят в среде пиридина.

25

30

35

40

45