



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

200 807

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 29 06 78

(21) PV 4281-78

(51) Int. Cl. ³ C 07 C 11/08,
C 08 K 5/32 ✓

(40) Zverejnené 31 01 80

(45) Vydané 01 02 83

(75)

Autor vynálezu ČÍK GABRIEL ing.,

BLAŽEJ ANTON prof. ing. DrSc. a

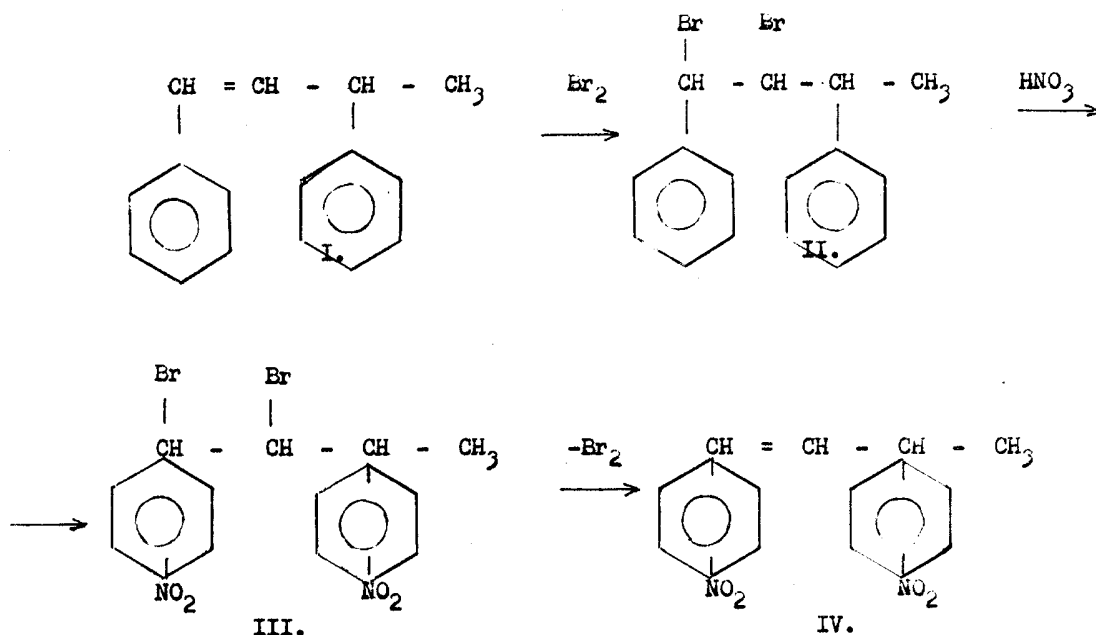
ANTOŠ KAMIL prof. ing. CSc., BRATISLAVA

(54) 4,4'-dinitro-1,3-difenyl-1-butén a spôsob jeho prípravy

1

Predmetom vynálezu je 4,4'-dinitro-1,3-difenyl-1-butén a spôsob jeho prípravy, ktorý doteraz nie je v literatúre popísaný.

Podstata spôsobu prípravy 4,4'-dinitro-1,3-difenyl-1-buténu spočíva v nepriamej nitrácii dýmavou kyselinou dusičnou v prostredí kyseliny octovej 1,3-difenyl-1-buténu /I/, pričom sa dvojité väzba v prvom kroku chráni naviazaním brómu podľa nasledovnej schémy:



1,3-difenyl-1-butén patrí do skupiny oligomérov styrénu a možno ho preto vo veľmi vysokom výťažku pripraviť dimerizáciou styrénu za použitia kyslého katalyzátora $/\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4/$, *J. Org. Chem.*, **18**, 1953, str. 1701/. Bromáciu možno s výhodou uskutočniť dávkovaním brómu do roztoku 1,3-difenyl-1-buténu v prostredí chloroformu alebo siričhlíka *J. Org. Chem.*, **18**, 1953, str. 1701, *Ber.* **61**, 1928, str. 2330/.

4,4'-dinitro-1,3-difenyl-1-butén poskytuje široké možnosti využitia ako chemikália pre modifikáciu prírodných, syntetických polymérov a kaučukov. Tiež môže byť použitý ako nízko-tepelný iniciátor polymerizácie, alebo ako východisková látka pre prípravu nitrovaného polystyrénu.

V ďalšom je predmetný vynález objasnený príkladmi, bez toho, že by sa tieto výlučne vzťahoval.

Príklad 1

0,0976 mólu /44,7 g/ 1,2-dibróm-1,3-difenylbutánu /II/ vo forme suspenzie v acetenhydride /cca 250 ml/ sa postupne dávkuje za miešania do nitračnej zmesi podchladenej na 0°C . Zloženie nitračnej zmesi je nasledovné: dymavá kyselina dusičná $/h = 1,48 \text{ kg.m}^{-3}/$ 32 ml, kyselina octová p. a. 18 ml, acetenhydrid p. a. 18 ml. Reakčná teplota sa v priebehu reakcie udržiava v rozmedzí -2 až $+5^\circ\text{C}$. Po skončení reakcie sa reakčná zmes nechá stáť 24 hodín. Potom sa naleje na cca 30 g ľadu. Získajú sa svetložlté kryštálky 1,2-dibróm-4,4'-dinitro-1,3-difenylbutánu /III/, ktoré sa oddelia na lieviku, kyselina sa zneutralizuje roztokom kyslého uhličitanu sodného a nakoniec sa premyjú destilovanou vodou. Výťažok činí 50,03 g, tj. 87,46 % s bodom topenia 176 až 178°C .

0,025 mólu /9,18 g/ 1,2-dibróm-4,4'-dinitro-1,3-difenylbutánu rozpusteného v acetóne /cca 50 ml/ sa zahreje do mierného varu a pridá sa 0,05 mólu Jodidu draselného /8,4 g/. Vypačávajúci jód sa viaže titráciou nasýteným roztokom siričitanu draselného tak, aby sa udržal mierny nadbytok jódu v reakčnej zmesi. Po skončení reakcie sa acetón oddestiluje, anorganické soli sa rozpustia vo vode a látka sa extrahuje do chloroformu. Získaný 4,4'-dinitro-1,3-difenyl-1-butén sa chromatograficky čistí na kolóne s neutrálnym kysličníkom hlinitým /aktivita podľa Brockmana II/. Po ochladení na 0°C a po viacnásobnej prekryštalizácii z dietyléteru získa sa 3,15 g, tj. 34,3 % 4,4'-dinitro-1,3-difenyl-1-buténu s bodom topenia 107 až 108°C .

Príklad 2

Postup ako v prípade 1 s tým, že miesto acetónu sa ako rozpúšťadlo použije metylalkohol. Výťažok je 1,93 g, tj. 21 % 4,4'-dinitro-1,3-difenyl-1-buténu.

4,4'-dinitro-1,3-difenyl-1-butén podľa vynálezu je látka sumárneho vzorca $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ s mólovou hmotnosťou 298,299 g a teplotou topenia 107 až 108°C .

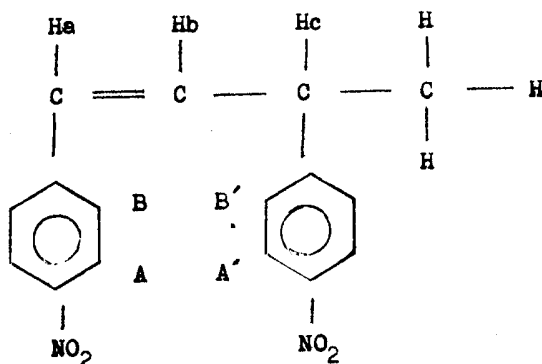
Analýza:	% vypočítané	% zistené
N	9,39	9,28
C	64,42	64,61
H	4,73	4,77

Jeho štruktúra bola dokázaná IČ, UV a ^1H -NMR spektroskopiou. IČ spektrum sa nameralo na prístroji Spekord IR-71 /Zeiss Jena/ v CHCl_3 . Vykazuje tieto charakteristické pásy /v cm^{-1} /: 2900, 1650, 1600, 1485, 1345, 1105, 1005 965, 885, 840.

UV-spektrum sa nameralo na prístroji Epekord UV VIS /Zeiss Jena/ v acetonitrele pre UV. Látka vykazuje absorpčný pás s maximom pri $\lambda = 314 \text{ nm}$, $\log \epsilon = 4,398$.

^1H -NMR spektrum sa nameralo na prístroji BS-487 C /Tesla Erno/ v CDCl_3 za použitia tetrametylsilánu ako vnútorného štandardu.

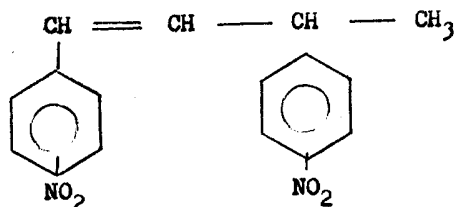
Chemické posuny protónov H_A , H_B , $\text{H}_{A'}$, $\text{H}_{B'}$, H_a , H_b , H_c , H_{CH_3} , v hodnotách p. p. m. sú nasledovné:



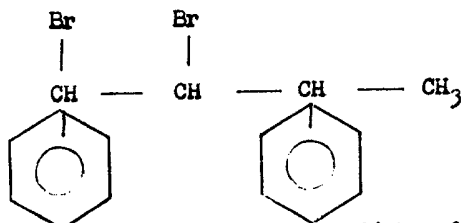
Rezonančný signál protónov: δH_A /dublet/ = 8,12 p. p. m., δH_B /dublet/ = 7,41 p. p. m., $\delta \text{H}_{A'}$ /dublet/ = 8,07 p. p. m., $\delta \text{H}_{B'}$ /dublet/ = 7,35 p. p. m., $\delta \text{H}_b^{\text{trans}}$ /dublet/ = 6,46 p. p. m., $\delta \text{H}_b^{\text{cis}}$ /singlet/ = 6,43 p. p. m., δH_a /prekrytý multipletom B/, δH_c /multiplet/ = 3,68 p. p. m., δCH_3 /dublet štiepený s H_c / = 1,475 p. p. m., interakčná konštanta $J_{\text{H}_{bc}} = 1,44 \text{ Hz}$.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. 4,4'-dinitro-1,3-difenyl-1-butén štruktúrneho vzorca:



2. Spôsob prípravy 4,4'-dinitro-1,3-difenyl-1-buténu podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa na 1,2-dibróm-1,3-difenylbután vzorca



pôsobí dymavou kyselinou dusičnou v prostredí kyseliny octovej pri teplote -10 až $+20^\circ\text{C}$,

200 807

s výhodou -2 až $+5$ °C a zo získaného nitrovaného medziproduktu sa bróm odstráni elimináciou alkalickým jodidom s výhodou jodidom draselným v prostredí s vodou miešateľných organických rozpúšťadiel s výhodou ketónu alebo alkoholu za súčasného viazania uvoľneného jódu.