



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

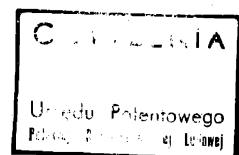
Int. Cl.³ C07C 105/00
C07B 23/00

Zgłoszono: 16.06.80 (P. 225005)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 22.05.81

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1983



Twórcy wynalazku: Alina Suszko-Purzycka, Mirosława Ossowska-Chruściel,
Janusz Chruściel

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Wyższej Szkoły
Rolniczo-Pedagogicznej, Siedlce (Polska)

Sposób otrzymywania symetrycznie zdeuterowanych p,p'-di-n-alkoksyzoksybenzenów

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania symetrycznie zdeuterowanych p,p'-di-n-alkoksyzoksybenzenów o ogólnym wzorze 4, w którym n równa się od 1 do 10.

Dotychczas znany sposób otrzymywania zdeuterowanych związków o ogólnym wzorze 4, zawierającym podstawnik $-CD_3$ polega na dwustopniowej reakcji. W pierwszym etapie przeprowadza się metylowanie p-nitrofenolu za pomocą siarczanu dwumetylu- D_6 , a następnie otrzymany produkt p-nitroanizol- D_3 redukowany jest za pomocą dekstrozy w roztworze alkalicznym (Organic Syntheses, Collective, Vol. 2, str. 57; J. Chem. Phys. 66/4/, 1720, (1977)). W sposobie tym napotyka się na duże trudności przy oczyszczaniu produktu końcowego (PAA- D_6) od p-nitroanizolu, ponieważ obydwa związki są ciałami stałymi jednocześnie wytrącającymi się z roztworu i przez to trudnymi do rozdzielania. Końcowy produkt otrzymuje się z wydajnością nie przekraczającą 30%.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu otrzymywania zdeuterowanych związków o ogólnym wzorze 4 z dużą wydajnością i łatwych do oczyszczenia.

Sposób według wynalazku polega na tym, że p-hydroksyacetanilid o wzorze 1 poddaje się alkilowaniu za pomocą zdeuterowanego bromku alkilowego o wzorze $C_nD_{2n+1}Br$ najkorzystniej w środowisku etanolanu sodowego, przy czym zdeuterowany bromek alkilowy zawiera od 1 do 10 atomów węgla. W wyniku reakcji powstaje produkt o wzorze 2, który poddaje się hydrolizie w środowisku alkalicznym do p-alkoksyaniliny o wzorze 3, po czym utlenia się p-alkoksyanilinę o wzorze 3, korzystnie przy pH zawartym w granicach 8-10 najkorzystniej przy pH=9,5.

Stosując sposób według wynalazku otrzymuje się produkty przejściowe łatwe do oczyszczenia znanymi sposobami jak np. przez krystalizację związku o wzorze 2 lub przez destylację próżniową związku 3. Dzięki temu, sposobem według wynalazku otrzymuje się bardzo czyste produkty pośrednie i produkt końcowy o dużej czystości izotopowej wynoszącej ponad 99%, co zostało potwierdzone za pomocą analizy NMR o wysokiej zdolności rozdzielczej. Czystość otrzymanych sposobem według wynalazku produktów pośrednich i produktu końcowego ma istotne znaczenie w przypadku stosowania p,p'-di-n-alkoksyzoksybenzenów do układów ciekłokrystalicznych.

Sposób według wynalazku pozwala otrzymywać produkt końcowy z dużą wydajnością liczoną w stosunku do wyjściowego zdeuterowanego bromku alkilowego.

Sposób według wynalazku zilustrowany jest przykładem otrzymywania p,p'-di-etoksyazoksybenzenu-D₁₀ i przedstawiony jest na schemacie.

Przykład: a/ Otrzymywanie p-etoksyacetanilidu-D₅ o wzorze 2.

W kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się 0,9 g czystego sodu i dodaje 22,5 ml absolutnego etanolu. Po zakończeniu reakcji całość schłodzona, dodano 5,63 g (0,037 m) p-hydroksyacetanilidu i wkroplono powoli 7,20 g (0,063 m) bromku etylu-D₅. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia przez 1 godz. a następnie schłodzona i dodano 150 ml wody. Wydzielony produkt odsączono, przemyto zimną wodą i krystalizowano z uwodnionego alkoholu.

Otrzymano ok. 6,5 g (ok. 95%) czystego produktu o tt. 135–136°C.

b/ Otrzymywanie p-etoksyaniliny-D₅ o wzorze 3.

Mieszaninę 5,63 g (0,031) p—etoksyacetanilidu-D₅ o wzorze 2 oraz 26,08 g NaOH, 52,4 ml etanolu i 17,8 ml H₂O ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 5 godz. Mieszaninę wylano do zlewki zawierającej wodę z lodem, a następnie przeniesiono do rozdzielacza i ekstrahowano benzenem. Połączone ekstrakty benzenowe przemyto wodą, suszono bezwodnym węglanem potasu. Benzen oddestylowano pod normalnym ciśnieniem, a pozostałość destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (112°C przy 300–600 Pa). Otrzymano 3,48 g (80%) p-etoksyaniliny-D₅, $n_D^{18} = 1,5566$.

c/ Sposób otrzymywania p,p'-di-etoksyazoksybenzenu-D₁₀.

W kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne i termometr umieszczono 3,17 g (0,022 m) p-etoksyaniliny-D₅ o wzorze 3; 6,8 ml acetonitrylu; 50,6 ml CH₃OH, 2 krople 2N NaOH i dodano porcjami 17,2 ml H₂O₂ utrzymując temperaturę poniżej 25°C. Po dodaniu całej ilości H₂O₂ mieszaninę ogrzewano na łaźni wodnej do 35–40°C w ciągu 1,5 godz. Przez cały czas trwania reakcji utrzymywano pH reakcji w granicach 9–9,5 przez dodawanie kroplami 2N NaOH. Wydzielony żółty osad odsączono, przemyto wodą i wysuszono. Otrzymano 3,00 g produktu o tt. 135–136°C. W celu oczyszczenia produkt krystalizowano z mieszaniny etanol:metanol o stosunku 1:1. Otrzymano 2,80 g (80%) p,p'-di-etoksyazoksybenzenu-D₁₀ o tt. 135,5°C i punkcie klarowności 167,5°C. Przesunięcie izotopowe w widmie IR(ν C—H : ν C—D) = 1,36.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania symetrycznie zdeuterowanych p,p'-di-n-alkoksyazoksybenzenów o ogólnym wzorze 4, w którym $n = 1-10$, **znamienny tym**, że p-hydroksyacetanilid o wzorze 1 poddaje się alkilowaniu za pomocą zdeuterowanego bromku alkilowego o wzorze $C_nD_{2n+1}Br$, w którym $n = 1-10$, a powstały w wyniku reakcji związek o wzorze 2 hydralizuje się w środowisku alkalicznym do p-alkoksyaniliny o wzorze 3, którą następnie poddaje się utlenianiu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że alkilowanie p-hydroksyacetanilidu o wzorze 1 za pomocą zdeuterowanego bromku alkilowego o wzorze $C_nD_{2n+1}Br$ prowadzi się w środowisku etanolanu sodowego, przy czym zdeuterowany bromek alkilowy ma łańcuch zawierający od 1 do 10 atomów węgla.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianie p-alkoksyaniliny o wzorze 3 prowadzi się przy pH zawartym w granicach 8 do 10, najkorzystniej przy pH = 9,5.

