



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК
C07C 211/52 (2006.01)
C07C 209/36 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009144375/04, 30.11.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.11.2009

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 30.11.2009

(45) Опубликовано: 20.03.2011 Бюл. № 8

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: ОРЛОВ В.Ю. и др. Влияние параметров электронной структуры анион-радикалов 4-замещенных 1,2 и 1,3-динитробензолов на региоселективность восстановления нитрогрупп. Журнал Общей Химии, 2006, т.76, вып.1, с.81-86. БЕГУНОВ Р.С. и др. Ориентация моновосстановления в несимметричных однозамещенных динитробензолах. Известия Вузов, Серия Химия и химическая технология, 1998, т. 14, № 4, с.61-64.

Адрес для переписки:

150000, г.Ярославль, ул. Советская, 14,
Ярославский государственный университет
имени П.Г. Демидова, Управление научных
исследований и инноваций

(72) Автор(ы):

Бегунов Роман Сергеевич (RU),
Косарева Татьяна Николаевна (RU),
Валяева Ася Николаевна (RU),
Яковлева Юлия Сергеевна (RU),
Сипягина Наталья Александровна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Ярославский государственный
университет имени П.Г. Демидова" (RU)

(54) СПОСОБ ОДНОВРЕМЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ 2-НИТРО-5-ХЛОРАНИЛИНА И 2-НИТРО-4-ХЛОРАНИЛИНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к улучшенному способу совместного получения 2-нитро-5-хлоранилина и 2-нитро-4-хлоранилина, предназначенных для синтеза красителей. Способ заключается в селективном моновосстановлении 1,2-динитро-4-хлорбензола хлоридом титана (III), взятых в соотношении 1:6, в кислой водно-спиртовой среде обычно при температуре 50°C в течение 0.1 часа. Полученную реакционную смесь разделяют на органическую и водную фазы, с нейтрализацией последней водным раствором аммиака до выпадения гидроксида

титана, который отделяют и промывают малорастворимым в воде спиртом, таким как изобутиловый спирт. После объединения полученных органических фаз их обрабатывают водным раствором HCl, и из полученного при этом органического слоя выделяют 2-нитро-4-хлоранилин, а из водного раствора выделяют 2-нитро-5-хлоранилин. Способ позволяет сократить количество стадий, минимизировать операционное время процесса и получать целевые продукты с высокими выходами и высокой степенью чистоты.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C07C 211/52 (2006.01)
C07C 209/36 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009144375/04, 30.11.2009**

(24) Effective date for property rights:
30.11.2009

Priority:

(22) Date of filing: **30.11.2009**

(45) Date of publication: **20.03.2011 Bull. 8**

Mail address:

**150000, g.Jaroslavl', ul. Sovetskaja, 14,
Jaroslavskij gosudarstvennyj universitet imeni
P.G. Demidova, Upravlenie nauchnykh issledovanij
i innovatsij**

(72) Inventor(s):

**Begunov Roman Sergeevich (RU),
Kosareva Tat'jana Nikolaevna (RU),
Valjaeva Asja Nikolaevna (RU),
Jakovleva Julija Sergeevna (RU),
Sipjagina Natal'ja Aleksandrovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija
"Jaroslavskij gosudarstvennyj universitet imeni
P.G. Demidova" (RU)**

(54) METHOD FOR SIMULTANEOUS PRODUCTION OF 2-NITRO-5-CHLOROANILINE AND 2-NITRO-4-CHLOROANILINE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to an improved method for combined production of 2-nitro-5-chloroaniline and 2-nitro-4-chloroaniline meant for producing dyes. The method involves selective mono-reduction of 1,2-dinitro-4-chlorobenzene with titanium (III) chloride, taken in ratio of 1:6 in an acidic water-alcohol medium, usually at temperature of 50°C for 0.1 hours. The obtained reaction mixture is separated into an organic and an aqueous phase with neutralisation of the latter with aqueous ammonia solution until precipitation of titanium

hydroxide, which is separated and washed with a partially water-soluble alcohol such as isobutyl alcohol. After merging, the obtained organic phases are treated with aqueous HCl solution and 2-nitro-4-chloroaniline is extracted from the obtained organic salt and 2-nitro-5-chloroaniline is extracted from the aqueous solution.

EFFECT: method reduces the number of steps, minimises operation time of the process and enables to obtain the end product with high output and high degree of purity.

1 ex

Изобретение относится к способу получения замещенных нитроанилинов, в частности синтезу 2-нитро-5-хлоранилина и 2-нитро-4-хлоранилина, которые используются для синтеза красителей (Пат. US 6953695, 2005, Jorg Langowsky, Пат. US 5559216, 1996, Ruediger Jung, Joachim Weide, Hans J. Metz), а также биологически активных препаратов (Пат. US 5534521, 1996, Daniel L. Flynn, Alan E. Moormann, Daniel P. Becker, Michael S. Dappen, Roger Nosal, Robert L. Shone, Clara I. Villamil, Пат. US 6552230, 2003, Volker Glock, Willi Stretcher, Friedrich-Wilhelm Ullrich, Пат. US 5280028, 1994, Daniel L. Flynn, Alan E. Moormann, Пат. US 6548495, 2003, Geo Adam, Erwin Goetschi, Vincent Mutel, Juergen Wichmann, Thomas Johannes Woltering).

Известные способы получения 2-нитро-5-хлоранилина и 2-нитро-4-хлоранилина основаны на нитровании предварительно проацелированных 3-хлоранилина и 4-хлоранилина с дальнейшим снятием ацильной защиты в результате гидролиза (Пат. US 4420487, 1983, Shetty Bola V., Mc Fadden Arthur; Mallory Frank B., Schueller Kathleen E., Wood Clelia S. // J. OrganChem., 1961, 26 (9), p.3312-3316; Dandegaonker S.H., Daulatabad C.D. // Monatsh. Chem., 1967, 98 (5), p.1873-1877; Kavaiek Jaromir, Slecek Milan, Vetesnik Pavel. // Sb. vedek. praci Vysoke skoly chem.-technol. Pardubice, 1967, (2), p.9-16; Sanielevici H., Flom L., Urseanu F. // Rev. chim, 1968, 19 (11), p.635-638).

Недостатками известных способов синтеза 2-нитро-5-хлоранилина и 2-нитро-4-хлоранилина являются многостадийность, большие временные затраты на осуществление процесса (5-10 ч), использование агрессивных экологически вредных реагентов (H_2SO_4 , HNO_3 , KNO_3 , $NaNO_3$, $NaOH$), а также образование побочных продуктов.

Цель изобретения - создание высокоэффективного способа синтеза 2-нитро-5-хлоранилина и 2-нитро-4-хлоранилина, позволяющего сократить количество стадий, минимизировать операционное время процесса и получать целевые продукты с высокими выходами и высокой степенью чистоты.

Поставленная цель достигается тем, что в качестве исходного субстрата вместо 3-хлоранилина и 4-хлоранилина используется 1,2-динитро-4-хлорбензол, взаимодействие 3,4-динитрохлорбензола с хлоридом титана (III) проводят при температуре 50°C и мольном соотношении 1,2-динитро-4-хлорбензол: хлорид титана (III) 1:6 в кислой водно-изобутанольной среде в течение 0.1 часа, что позволяет сократить количество стадий с 3 до 1, уменьшить время процесса с 5.0 ч до 0.1 ч и повысить суммарный выход целевых продуктов до 97%.

Строение и чистоту 2-нитро-5-хлоранилина и 2-нитро-4-хлоранилина анализировали методом ПМР, определением температуры плавления и элементного состава.

Изобретение иллюстрируется следующим примером.

Пример 1. 2-нитро-5-хлоранилин и 2-нитро-4-хлоранилин

К 4.05 г (0.02 моль) 1,2-динитро-4-хлорбензола, растворенного в 100 мл изобутилового спирта, вносят при интенсивном перемешивании 125 г (0.12 моль) 15%-ного водного раствора хлорида титана (III) и перемешивают в течение 0.1 ч. Затем реакционную массу разделяют на органическую и неорганическую фазы. Неорганическую фазу нейтрализуют 25%-ным раствором гидроксида аммония. Выпавший гидроксид титана отфильтровывают и промывают 50 мл изобутилового спирта. После объединения органических фаз изобутиловый спирт 6 раз промывают 2%-ным раствором HCl . Водный и органический слои разделяют. Водный раствор подщелачивают 25%-ным раствором гидроксида аммония и трижды экстрагируют хлороформом. Хлороформ отгоняют и получают 1.83 г (53.04%) 2-

нитро-5-хлоранилина т.пл. 129-131°C. Оставшийся изобутиловый спирт отгоняют и получают 1.52 г (44.05%) 2-нитро-4-хлоранилина т.пл. 117-119°C.

Таким образом, суммарный выход целевых 2-нитро-5-хлоранилина и 2-нитро-4-хлоранилина составляет 97%. Продукты не требуют дополнительной очистки.

5 2-нитро-5-хлоранилин

Найдено, %: С 41.66; Н 2.88; N 16.29

Вычислено, %: С 41.74; Н 2.90; N 16.23

ПМР (DMSO-d6) δ, мд: 7.96 д (1Н, Н³, J 9.5 Гц), 7.50 с (2Н, NH₂), 7.05 д (1Н, Н⁶, J 1.5 Гц), 6.56 дд (1Н, Н⁴, J 1.5 Гц, J 9.0 Гц).

10 2-нитро-4-хлоранилин

Найдено, %: С 41.71; Н 2.92; N 16.26

Вычислено, %: С 41.74; Н 2.90; N 16.23

15 ПМР (DMSO-d6) δ, мд: 7.93 д (1Н, Н³, J 2.0 Гц), 7.55 с (2Н, NH₂), 7.35 дд (1Н, Н⁵, J 1.5 Гц, J 9.0 Гц), 7.04 д (1Н, Н⁴, J 9.5 Гц).

Формула изобретения

20 Способ одновременного получения 2-нитро-5-хлоранилина и 2-нитро-4-хлоранилина восстановлением одной из двух нитрогрупп в 1,2-динитро-4-хлорбензоле хлоридом титана (III) в кислой водно-спиртовой среде, отличающийся тем, что восстановление проводят при мольном соотношении 1,2-динитро-4-хлорбензола и хлорида титана (III), равном 1:6, с последующим разделением реакционной смеси на органическую и водную фазы, с нейтрализацией последней водным раствором аммиака до выпадения гидроксида титана, который отделяют и промывают малорастворимым в воде спиртом, таким как изобутиловый спирт, после объединения полученных органических фаз их обрабатывают водным раствором HCl и из 30 водного раствора выделяют 2-нитро-4-хлоранилин, а из

35

40

45

50