



(51) МПК
C07C 209/36 (2006.01)
C07C 217/90 (2006.01)
C07C 215/68 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008103384/04, 29.01.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 29.01.2008

(45) Опубликовано: 27.08.2009 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: US 5026634 А, 25.06.1991. SU 596159 АЗ,
 28.02.1978.

Адрес для переписки:

150000, г.Ярославль, ул. Советская, 14, ГОУ
 ВПО Ярославский государственный
 университет им. П.Г.Демидова, каф. химии,
 к.х.н. Р.С. Бегунову

(72) Автор(ы):

**Бегунов Роман Сергеевич (RU),
 Бродский Игорь Игоревич (RU)**

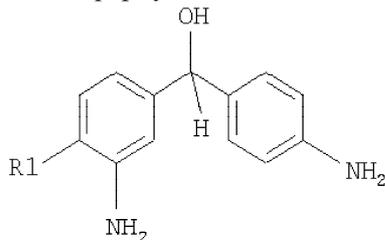
(73) Патентообладатель(и):

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

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 3,4'-ДИАМИНО-4-R-БЕНЗГИДРОЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу
 получения 3,4'-диамино-4-R-бензгидролов
 общей формулы

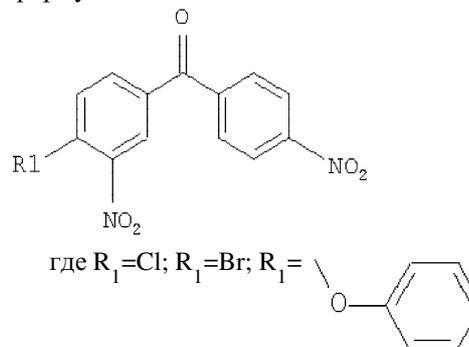


где $R_1 = \text{Cl}$ (1); $R_1 = \text{Br}$ (2); $R_1 =$



которые используются в качестве
 полупродуктов в синтезе азокрасителей,
 заключающемуся в одновременном
 восстановлении нитро- и карбонильной групп

соответствующих динитробензофенонов общей
 формулы



восстанавливающей системой Zn-NaBH_4 в
 спирте при мольном соотношении субстрат:
 цинк:тетрагидроборат натрия, равном 1:6:
 0.5. Целью изобретения является снижение
 стоимости синтеза, сокращение времени и
 температуры проведения процесса, повышение
 выходов целевых продуктов. 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C07C 209/36 (2006.01)
C07C 217/90 (2006.01)
C07C 215/68 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2008103384/04, 29.01.2008**

(24) Effective date for property rights:
29.01.2008

(45) Date of publication: **27.08.2009 Bull. 24**

Mail address:
**150000, g.Jaroslavl', ul. Sovetskaja, 14, GOU VPO
Jaroslavskij gosudarstvennyj universitet im.
P.G.Demidova, kaf. khimii, k.kh.n. R.S. Begunovu**

(72) Inventor(s):
**Begunov Roman Sergeevich (RU),
Brodskij Igor' Igorevich (RU)**

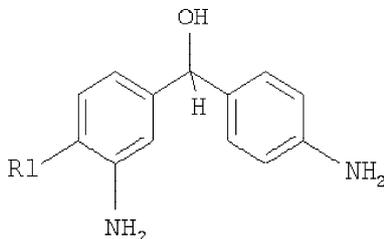
(73) Proprietor(s):
**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija
Jaroslavskij gosudarstvennyj universitet im.
P.G. Demidova (RU)**

(54) METHOD OF OBTAINING 3, 4'-DIAMINO-4-R-BENZHYDROLS

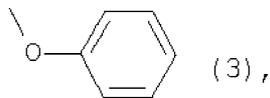
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to method of obtaining 3,4'-diamino-4-R-benzhydrols of general formula

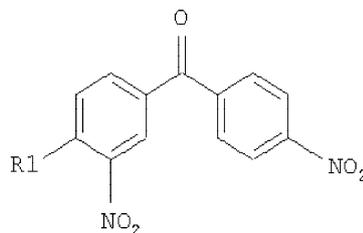


Where $R_1 = \text{Cl}$ (1); $R_1 = \text{Br}$ (2); $R_1 =$

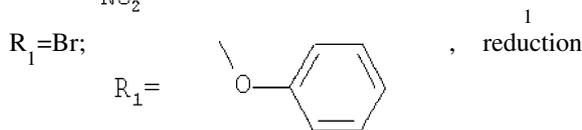


semi-products in synthesis of nitrogen dyes, consisting in simultaneous reduction of nitro- and carbonyl groups of respective dinitrobenzenes of

general formula



. Where: $R = \text{Cl}$;



system Zn-NaBH_4 in alcohol with mole substratum ratio: zinc: sodium tetrahydroborate equals 1:6:0.5.

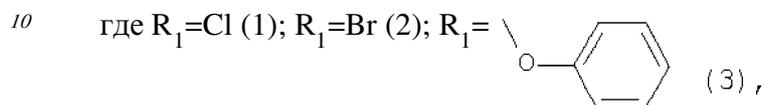
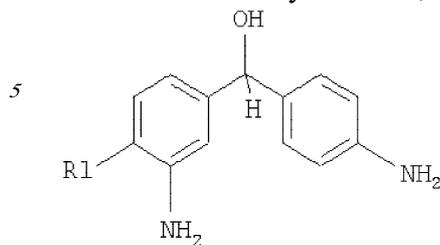
EFFECT: reduction of synthesis cost, reduction of time and temperature of process carrying out, increase of target product output.

1 cl, 2 tbl, 3 ex

RU 2 3 6 5 5 7 8 C 1

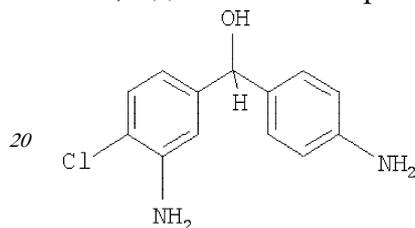
RU 2 3 6 5 5 7 8 C 1

Изобретение относится к способу синтеза ароматических диаминосоединений, в частности к получению 3,4'-диамино-4-R-бензгидролов общей формулы

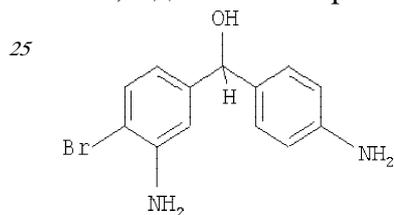


15 которые были использованы в качестве полупродуктов в синтезе азокрасителей. К заявляемым соединениям относятся:

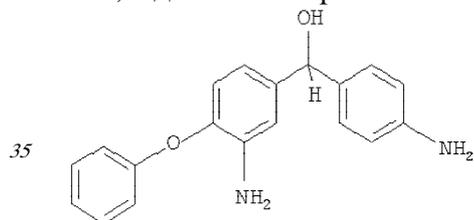
3,4'-диамино-4-хлорбензгидрол (1):



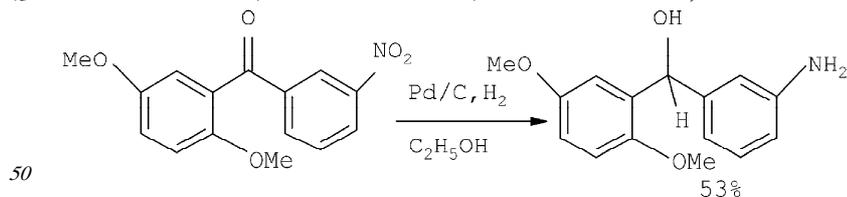
3,4'-диамино-4-бромбензгидрол (2):



3,4'-диамино-4-феноксibenзгидрол (3):



Известен способ получения 2,5-диметокси-3'-аминобензгидрола, основанный на
 40 одностадийном восстановлении нитро- и карбонильной групп соответствующего
 бензофенона, заключающийся в каталитическом гидрировании субстрата при
 использовании в качестве катализатора 10% Pd/C. Процесс проводят при давлении
 водорода 100 кг/см², в этиловом спирте, при температуре 130°C, в течение 8 ч. Выход
 продукта составляет 53%. (Пат. 5026634, США, 1991, Michio Ono, Hiroyuki Hirai,
 45 Nobutaka Onki, Kouichi Hanaki, Koki Nakamura).



Недостатками известного способа синтеза замещенных аминобензгидролов является использование дорогостоящего палладия, высокие температура и давление,

длительность процесса, а также низкий выход целевого соединения.

Цель изобретения - снижение стоимости синтеза, сокращение времени и температуры проведения процесса, повышение выходов целевых продуктов.

Поставленная цель достигается тем, что в качестве восстанавливающего агента используется более дешевая система реагентов цинк-тетрагидридоборат натрия при температуре 60°C в течение 2 ч и мольном соотношении субстрат:цинк:

тетрагидридоборат натрия, равном 1:6:0.5, что позволяет снизить температуру реакции с 130°C до 60°C и сократить время процесса с 8 ч до 2 ч, при этом выходы целевых соединений составляют 94.0-97.8%.

Строение и чистоту целевых аминокислот анализируют методом ПМР, Масс-спектрографии, определением температуры плавления и элементного состава.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. 3,4'-диамино-4-хлорбензгидрол (1)

К взвеси 1 г (1 моль) 3,4'-динитро-4-хлорбензофенона в 20 мл этилового спирта при температуре 20°C вносят 1,27 г (6 моль) Zn и 0.06 г (0.5 моль) NaBH₄ и ведут процесс в течение 2 ч при температуре 60°C. Отфильтровывают реакционную смесь от окиси Zn и обрабатывают фильтрат раствором HCl концентрацией 0.1 моль/л до pH=7.

Выпавший осадок отфильтровывают и промывают 10 мл этилового спирта.

Получают 0.78 г (96% от теории) 3,4'-диамино-4-хлорбензгидрола - белый порошок, т.пл. 125-128°C.

Найдено, %: C 62.81; H 5.19; N 11.28

Вычислено, %: C 62.78; H 5.26; N 11.26

¹H ПМР (DMSO-d₆) δ, мд: 7.06 (d, 1H, H⁵, J=7.0), 6.94 (d, 2H, H², H⁶, J=5.0), 6.79 (s, 1H, H²), 6.47 (m, 3H, H³, H⁵, H⁶), 5.45 (s, 1H, CH), 5.35 (s, 1H, OH), 5.20 (s, 2H, NH₂), 4.91 (s, 2H, NH₂).

Примеры 2-3. Другие 3,4'-диамино-4-R-бензгидролы получают аналогично примеру 1.

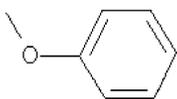
Физико-химические характеристики 3,4'-диамино-4-R-бензгидролов приведены в таблицах 1 и 2.

№ соединения	Тпл., °C	Выход, %	Найдено			Брутто-формула	Вычислено		
			C	H	N		C	H	N
1	125-128	96.0	62.81	5.19	11.28	C ₁₃ H ₁₃ ClN ₂ O	62.78	5.26	11.26
2	122-124	97.8	53.29	4.41	9.50	C ₁₃ H ₁₃ BrN ₂ O	53.26	4.46	9.55
3	92-94	94.0	74.37	5.88	9.10	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₂	74.40	5.91	9.14

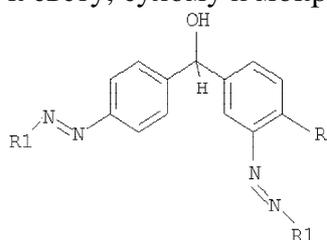
№	¹ H ПМР (DMSO-d ₆) δ, мд:
1	7.06 (d, 1H, H ⁵ , J=7.0), 6.94 (d, 2H, H ² , H ⁶ , J=5.0), 6.79 (s, 1H, H ²), 6.47 (m, 3H, H ³ , H ⁵ , H ⁶), 5.45 (s, 1H, CH), 5.35 (s, 1H, OH), 5.20 (s, 2H, NH ₂), 4.91 (s, 2H, NH ₂).
2	7.20 (d, 1H, H ⁵ , J=7.0), 6.95 (d, 2H, H ² , H ⁶ , J=8.0), 6.80 (d, 1H, H ² , J=1.0), 6.49 (d, 2H, H ³ , H ⁵ , J=10.0), 6.41 (dd, 1H, H ⁶ , J=7.0, J=1.0), 5.49 (s, 1H, CH), 5.35 (s, 1H, OH), 5.20 (s, 2H, NH ₂), 4.92 (s, 2H, NH ₂).
3	7.32 (m, 2H, H ⁽³⁾ H ⁽⁵⁾), 7.03 (m, 1H, H ⁽⁴⁾), 6.99 (d, 2H, H ² , H ⁶ , J=7.0), 6.86 (d, 2H, H ³ , H ⁵ , J=6.0), 6.80 (d, 1H, H ² , J=1.0), 6.69 (d, 1H, H ⁵ , J=7.0), 6.54 (d, 1H, H ⁶ , J=6.0, J=1.0), 6.52 (d, 2H, H ⁽²⁾ , H ⁽⁶⁾ , J=7.0), 5.42 (s, 1H, CH), 5.39 (s, 1H, OH), 4.95 (s, 2H, NH ₂), 4.84 (s, 2H, NH ₂).

Пример 4. Получение азокрасителей на основе 3,4'-диамино-4-R-бензгидролов,

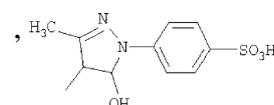
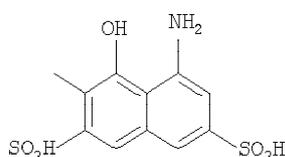
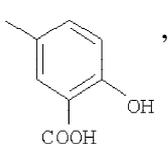
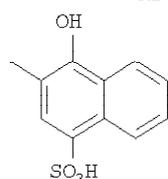
где R=Cl, Br,



Указанные диамины диазотируются в стандартных условиях под действием нитрита натрия в среде соляной кислоты. Полученные диазосоединения проявили себя как активные диазосоставляющие в реакции азосочетания с ароматическими гидросоединениями бензольного, нафталинового и гетероциклического ряда. На их основе синтезированы бисазокрасители, обладающие повышенной устойчивостью к свету, сухому и мокрому трению, стирке и поту, общей формулы:

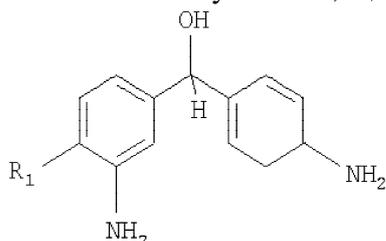


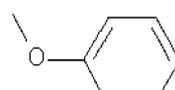
где R1=



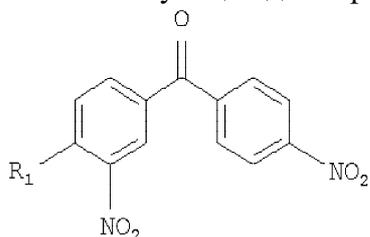
Формула изобретения

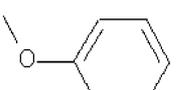
Способ получения 3,4'-диамино-4-R-бензгидролов общей формулы



где R₁=Cl (1); R₁=Br (2); R₁=  (3),

заключающийся в одновременном восстановлении нитро- и карбонильной групп соответствующих динитробензофенонов общей формулы



где R₁=Cl; R₁=Br; R₁= ,

восстанавливающей системой Zn-NaBH₄ в спирте при мольном соотношении субстрат:цинк:тетрагидроборат натрия, равном 1:6:0.5.