



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2011104542/04, 08.02.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
08.02.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 08.02.2011

(45) Опубликовано: 27.04.2012 Бюл. № 12

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2180660 C2, 20.03.2002. RU 2409555 C1,  
20.01.2011. RU 2107064 C1, 20.03.1998. US  
4619931 A, 28.10.1986.

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

**Бегунов Роман Сергеевич (RU),  
Розенталь Юлия Владимировна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

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

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1,4-БИС(2-АМИНО-4-(ТРИФТОРМЕТИЛ)ФЕНИЛ)ПИПЕРАЗИНА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу синтеза полиядерных фторсодержащих диаминов, в частности к способу получения 1,4-бис(2-амино-4-(трифторметил)фенил)пиперазина, который включает стадии нуклеофильного замещения атома хлора в 2-нитро-4-(трифторметил)-хлорбензоле при взаимодействии с пиперазином в условиях катализа реакции основанием - триэтиламино, восстановление 1,4-бис(2-нитро-4-(трифторметил)фенил)пиперазина, причем нуклеофильное замещение атома хлора проводят в ДМСО в присутствии триэтиламина в течение 1 часа при температуре 50°C и мольном соотношении 2-нитро-4-(трифторметил)хлорбензол:

пиперазин = 1:0,5, восстановление 1,4-бис(2-нитро-4-(трифторметил)фенил)пиперазина проводят  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при температуре 40°C в течение 1 ч в 6%-ной соляной кислоте и мольном соотношении 1,4-бис(2-нитро-4-(трифторметил)фенил)пиперазин:  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  = 1:7. Технический результат - разработан способ синтеза нового соединения, позволяющий минимизировать операционное время процесса и получать целевой продукт с высоким выходом и высокой степени чистоты. 1,4-Бис(2-амино-4-(трифторметил)фенил)пиперазин может использоваться для синтеза ароматических полиимидов с низкой диэлектрической проницаемостью, применяемых в микроэлектронике. 2 пр.

RU  
2 448 962  
C1

RU  
2 448 962  
C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C07D 295/06* (2006.01)  
*C07D 295/135* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2011104542/04, 08.02.2011

(24) Effective date for property rights:  
08.02.2011

Priority:

(22) Date of filing: 08.02.2011

(45) Date of publication: 27.04.2012 Bull. 12

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Begunov Roman Sergeevich (RU),  
Rozenal' Julija Vladimirovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

**(54) METHOD OF PRODUCING 1,4-BIS(2-AMINO-4-(TRIFLUOROMETHYL)PHENYL)PIPERAZINE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

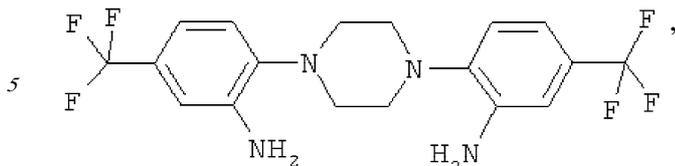
SUBSTANCE: invention relates to a method for synthesis of polynuclear fluorine-containing diamines, particularly a method of producing 1,4-bis(2-amino-4-(trifluoromethyl)phenyl)piperazine, which involves a step for nucleophilic substitution of the chlorine atom in 2-nitro-4-(trifluoromethyl)chlorobenzene during reaction with piperazine under reaction catalysis conditions with a base - triethylamine, reduction of 1,4-bis(2-nitro-4-(trifluoromethyl)phenyl)piperazine, wherein nucleophilic substitution of the chlorine atom takes place in DMSO in the presence of triethylamine for 1 hour at temperature 50°C and molar ratio 2-nitro-4-

(trifluoromethyl)chlorobenzene: piperazine = 1:0.5, reduction of 1,4-bis(2-nitro-4-(trifluoromethyl)phenyl)piperazine is carried out using SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O at temperature 40°C for 1 hour in 6% hydrochloric acid and molar ratio 1,4-bis(2-nitro-4-(trifluoromethyl)phenyl)piperazine: SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O=1:7.

EFFECT: method for synthesis of a novel compound, which enables to minimise operation time of the process and obtain the end product with high output and high degree of purity; 1,4-bis(2-amino-4-(trifluoromethyl)phenyl)piperazine can be used for synthesis of low-permittivity aromatic polyimides used in microelectronics.

1 cl, 2 ex

Изобретение относится к способу синтеза полиядерных фторсодержащих диаминов, в частности к получению 1,4-бис(2-амино-4-(трифторметил)фенил)пиперазина



10 который может использоваться для синтеза ароматических полиимидов. Наличие большого количества атомов фтора в макромолекулах полиимидов приводит к увеличению их гидрофобности и объема при одновременном уменьшении поляризуемости, что способствует уменьшению диэлектрической проницаемости полимера (В.С.Ауман // Math. Res. Soc. Proc., 337, 705 (1994); F.W.Mercer, T.D.Goodman // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr., 32 (2), 188 (1991)). Присутствие в главной полимерной

15 цепи пиперазиновых алифатических фрагментов также должно увеличивать гидрофобность полимера. Такие синтетические материалы находят широкое применение в качестве межслойных диэлектриков в пакетах мультиинтегральных схем (А.Л.Русанов, Т.А.Стадник, К.Мюллен. // Успехи химии, 68 (8), (1999)).

20 Цель изобретения - создание высокоэффективного способа синтеза 1,4-бис(2-амино-4-(трифторметил)фенил)пиперазина, позволяющего минимизировать операционное время процесса и получать целевой продукт с высоким выходом и высокой степени чистоты.

25 Поставленная цель достигается тем, что в качестве исходного субстрата используется дешевый и легкодоступный 2-нитро-4-(трифторметил)хлорбензол, конденсация которого с пиперазином и последующим восстановлением позволяет получать полиядерные диамины, содержащие объемные фторированные заместители. Для уменьшения времени и температуры процесса нуклеофильного замещения

30 галогена в 2-нитро-4-(трифторметил)хлорбензоле реакцию проводят в условиях катализа основанием - триэтиламино. В качестве восстанавливающего агента используется  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , что позволяет осуществлять процесс восстановления при невысокой температуре в течение 1 ч. Причем нуклеофильное замещение атома хлора проводят в ДМСО в присутствии триэтиламина в течение 1 часа при температуре  $50^\circ\text{C}$

35 и мольном соотношении 2-нитро-4-(трифторметил)хлорбензол: пиперазин = 1:0.5, восстановление 1,4-бис(2-нитро-4-(трифторметил)фенил)пиперазина проводят  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при температуре  $40^\circ\text{C}$  в течение 1 ч в 6 %-ной соляной кислоте и мольном соотношении 1,4-бис(2-нитро-4-(трифторметил)фенил)пиперазин:  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  = 1:7.

40 Реализация предложенной схемы синтеза полиядерных фторсодержащих диаминов позволяет получать целевой продукт с суммарным выходом 94.1%.

Строение и чистоту промежуточных соединений и целевых продуктов анализировали методами ЯМР  $^1\text{H}$  - и масс-спектрометрии, определением температуры

45 плавления и элементного состава.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. 1,4-Бис(2-нитро-4-(трифторметил)фенил)пиперазин

50 К раствору 2.03 г (0.009 моль) 2-нитро-4-(трифторметил)хлорбензола в диметилсульфоксиде вносится 0.92 г (0.009 моль) триэтиламина и 0.39 г (0.0045 моль) пиперазина. Реакционная масса перемешивается в течение 1 ч при температуре  $50^\circ\text{C}$ . После охлаждения реакционная масса выливается в воду. Выпавший осадок отделяется фильтрованием. Выход 1,4-бис(2-нитро-4-(трифторметил)фенил)пиперазина 96%.  $T_{\text{пл}}=180-181^\circ\text{C}$ .

Найдено %: С 46.61; Н 2.98; N 12.01.  $C_{18}H_{14}F_6N_4O_4$ .

Вычислено %: С 46.55; Н 3.02; N 12.07.

Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.38 (с) (8 Н, 2 N(CH $_2$ ) $_2$ ), 7.45 (д) (2Н, Н $^{6,6'}$ , J=8.85 Гц), 7.88 (дд) (2Н, Н $^{5,5'}$ , J=2.26 Гц, J=8.94 Гц), 8.18 (д) (2Н, Н $^{3,3'}$ , J=1.98 Гц).

Масс-спектр, m/z ( $I_{отн}$ , %): 464 (6) [M] $^+$ , 445 (11), 417 (10), 261 (16), 246 (17), 238 (3), 229 (11), 215 (24), 199 (89), 187 (100), 172 (48), 161 (16), 153 (24), 145 (97), 126 (21), 113 (9), 105 (35), 95 (12), 75 (11), 63 (9), 54 (11), 42 (13).

Пример 2. 1,4-бис(2-амино-4-(трифторметил)фенил)пиперазин

К раствору 0.46 г (0.001 моль) 1,4-бис(2-нитро-4-(трифторметил)фенил)пиперазина в этаноле при температуре 40°C вносится раствор 1.58 г (0.007 моль) SnCl $_2$  в 6 %-ной HCl и перемешивается при данной температуре 1 ч. После охлаждения реакционная масса обрабатывается водным раствором аммиака до pH 8 и экстрагируется несколькими порциями хлороформа. Продукт реакции выделяется отгонкой хлороформа. Выход 1,4-бис(2-амино-4-(трифторметил)фенил)пиперазина 98%.  $T_{пл}$ =201-204°C.

Найдено %: С 53.56; Н 4.39; N 13.81.  $C_{18}H_{18}F_6N_2$ .

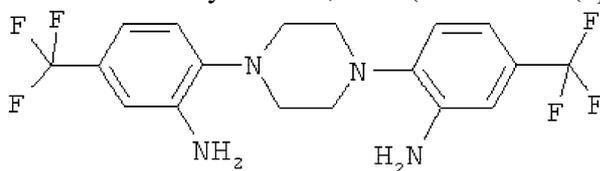
Вычислено %: С 53.47; Н 4.46; N 13.86.

Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.05 (с) (8 Н, 2 N(CH $_2$ ) $_2$ ), 5.17 (с) (4Н, NH $_2$ ), 6.88 (дд) (2Н, Н $^{5,5'}$ , J=1.82 Гц, J=8.21 Гц), 7.00 (д) (2Н, Н $^{3,3'}$ , J=2.10 Гц), 7.07 (д) (2Н, Н $^{6,6'}$ , J=8.12).

Масс-спектр, m/z ( $I_{отн}$ , %): 404 (13) [M] $^+$ , 385 (5), 369 (4), 215 (54), 201 (32), 187 (100), 174 (12), 167 (21), 160 (13), 148 (4), 140 (12), 132 (11), 120 (14), 113 (8), 105 (23), 91 (7), 75 (11), 63 (8), 52 (14), 42 (8).

#### Формула изобретения

Способ получения 1,4-бис(2-амино-4-(трифторметил)фенил)пиперазина



включающий нуклеофильное замещение галогена в 2-нитро-4-(трифторметил)хлорбензоле при взаимодействии с пиперазином в условиях катализа реакции основанием - триэтиламино, восстановление 1,4-бис(2-нитро-4-(трифторметил)фенил)-пиперазина, причем нуклеофильное замещение атома хлора проводят в ДМСО в присутствии триэтиламина в течение 1 ч при температуре 50°C и мольном соотношении 2-нитро-4-(трифторметил)хлорбензол : пиперазин, равном 1:0,5, восстановление 1,4-бис(2-нитро-4-(трифторметил)фенил)пиперазина проводят SnCl $_2$ ·2H $_2$ O при температуре 40°C в течение 1 ч в 6%-ной соляной кислоте и мольном соотношении 1,4-бис(2-нитро-4-(трифторметил)фенил)пиперазин : SnCl $_2$ ·H $_2$ O, равном 1:7.