



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 24.III.1964 (P 104 108)

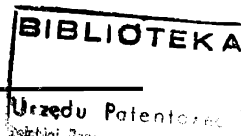
Pierwszeństwo: 09.IV.1963 Jugosławia

Opublikowano: 24.X.1966

Kl. 12 p, 10/10

MKP C 07 d 39/14

UKD



Twórca wynalazku: Jelena Lukšić

Właściciel patentu: „Pliva” tvornica farmaceutskih i kemijskih proizvo-
da, Zagreb (Jugosławia)

Sposób wytwarzania 4,7-fenantrolino-5,6-chinonu

1

Wiadomo, że próby utleniania zasad fenantrolinowych do odpowiednich chinonów kończyły się często niepowodzeniem.

Smith i Cagle (J. Org. Chem. 12.781, 1947) otrzymali niewielkie ilości 1,10-fenantrolino-5,6-chinonu jako produktu ubocznego przy nitrowaniu 1,10-fenantroliny. Wiadomo poza tym, że można wytworzyć fenantrolinochinon w dużej ilości na drodze reakcji mieszaniny nitrującej (mieszaniny stężonego kwasu azotowego i siarkowego) z fenantrolinami posiadającymi w pozycji 5 lub 6 podstawnik dający się przeprowadzić w grupę ketonową (J. Druey i P. Smith, brytyjski opis patentowy nr 688.802, Helv. Chim. Acta XXXIII, 1085, 1950).

Stwierdzono, że 4,7-fenantrolino-5,6-chinon można wytworzyć w prosty sposób drogą elektrochemicznego utleniania 6-metoksy-4,7-fenantroliny, przy czym najlepsze wyniki uzyskuje się stosując anodę ołowianą pokrytą warstwą tlenku i 50—60-procentowy kwas siarkowy jako elektrolit.

Jako katodę stosuje się cienką płytkę platynową. Elektrolizę prowadzi się w temperaturze pokojowej, utrzymując na anodzie stały potencjał nieco poniżej wartości, przy której wywiązywałby się gazowy tlen. Potencjał ten może być łatwo określony za pomocą krzywej woltametrycznej, przedstawionej na załączonym diagramie, na którym odczyta oznacza natężenie prądu, zaś rzędna oznacza potencjał anody. W diagramie tym 1 ozna-

2

cza krzywą czystego elektrolitu przy stężeniu kwasu siarkowego wynoszącym 60%, 2 oznacza krzywą roztworu elektrolitycznego, E_1 oznacza potencjał anody, I_1 — początkowe natężenie prądu, które w tym przypadku wynosi 0,7—0,8 A.

Elektrolizę prowadzi się aż do osiągnięcia stałej wartości natężenia prądu przy stałym potencjale anody.

Wynalazek jest bliżej wyjaśniony w poniższym przykładzie. Przykład. W naczyniu o pojemności 50 ml umieszcza się uprzednio pasywowaną anodę z perforowanej płytki ołowianej o kształcie cylindrycznym i wymiarach 2,5 x 9,5 cm oraz katodę z drutu platynowego o średnicy 0,5 mm. Do anody przyłącza się elektrodę kalomelową, zaś przewody od anody i elektrody kalomelowej połączone są z miliwoltometrem, mierzącym potencjał anody podczas procesu elektrolizy. Do przestrzeni anodowej wprowadza się roztwór 3 g 6-metoksy-4,7-fenantroliny w 20 ml 60-procentowego kwasu siarkowego i włącza się prąd o natężeniu 0,7—0,8 A. Ponieważ w czasie elektrolizy zmniejsza się stężenie depolaryzatora, zmniejsza się też odpowiednio gęstość prądu, aby utrzymać potencjał anody na tym samym poziomie. W ten sposób osiąga się najbardziej ekonomiczne zużycie prądu, zaś na anodzie uwalnia się tylko dwutlenek węgla. Elektrolizę prowadzi się w ciągu 8 godzin, po czym roztwór rozcieńcza się w 100 ml wody i po ochłodzeniu doprowadza wartość pH do 6

przez stopniowe wkraplanie 20-procentowego roztworu wodorotlenku sodowego. Następnie roztwór pozostawia się na 2—3 godziny w temperaturze pokojowej, aż do wytrącenia się osadu, po czym zlewa się ciecz znad osadu i pozostałość odsącza w próżni. Osad przemywa się trzykrotnie małą ilością gorącej wody i suszy w temperaturze 100°C, pod ciśnieniem 2 mm Hg. Otrzymuje się 4,7-fenantrolino-5,6-chinon o temperaturze topnienia 295°C (z rozkładem) i wydajnością 65%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania 4,7-fenantrolino-5,6-chinonu na drodze utleniania 6-metoksy-4,7-fenantroliny, **znamienny tym**, że 6-metoksy-4,7-fenantrolinę poddaje się utlenianiu elektrochemicznemu w roztworze 50—60-procentowego kwasu siarkowego stanowiącego elektrolit, stosując anodę ołowianą pokrytą warstwą tlenku i katodę platynową, przy czym w czasie elektrolizy utrzymuje się na anodzie stały potencjał nieco poniżej wartości, przy której wywiązuje się gazowy tlen.

