

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65931

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12q,13

Zgłoszono: 05.VI.1968 (P 127 360)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 83/08

Opublikowano: 15. XI. 1972

UKD

Współtwórcy wynalazku: Abram Ostaszyński, Halina Pleniewicz, Tadeusz Urbański

Właściciel patentu: Polska Akademia Nauk (Instytut Chemii Organicznej), Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania nowych pochodnych kwasów hydroksamowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych pochodnych kwasów hydroksamowych o wzorze $R-CONHOCH_2-CONHOH$, w którym R oznacza rodnik fenyłowy, ewentualnie podstawiony w pierścieniu zwłaszcza przez chlorowec i lub grupy wodorotlenowe.

Znane są kwasy aminohydroksamowe o wzorze $RNHCONHOH$, w którym R ma wyżej podane znaczenie, a także kwasy o wzorze $R'-NNO-NH-CONHOH$, w którym R' oznacza wodór lub rodnik, np. metylowy, natomiast nie są znane kwasy z dwiema grupami hydroksamowymi w układzie łańcuchowym.

Kwasy hydroksamowe z dwiema grupami hydroksamowymi w cząsteczce, będące przedmiotem wynalazku, ze względu na swoją aktywność biologiczną, znajdują zastosowanie w medycynie jako środki przeciwgorączkowe, przeciwzapalne, antyseptyki itp. oraz w rolnictwie jako środki ochrony roślin.

Sposobem według wynalazku, nowe pochodne kwasów hydroksamowych o wzorze $R-CONHOCH_2-CONHOH$, w którym R ma wyżej podane znaczenie otrzymuje się przez działanie na kwas hydroksamowy o wzorze $R-CONHOH$, w którym R ma wyżej podane znaczenie estrem kwasu chloro- i/lub bromooctowego i poddawanie tak uzyskanej pochodnej działaniu hydroksyloaminy, przy czym otrzymuje się kwas z dwiema grupami hydroksamowymi w układzie łańcuchowym.

2

Oczywiste jest, że wodór grupy $-OH$ w pierścieniu aromatycznym pochodnym kwasu hydroksamowego otrzymanego sposobem według wynalazku można podstawić innymi podstawnikami, zwłaszcza takimi jak CH_3CO , CH_3 , C_2H_5 , co nie zmienia istoty niniejszego wynalazku.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony na przykładach wykonania, które jednakże nie ograniczają zakresu wynalazku.

Przykład I. Do roztworu 2,8 g (0,04 mola) chlorowodoru hydroksyloaminy w 20 ml metanolu dodaje się roztwór 3,4 g (0,06 mola) wodorotlenku potasowego w 10 ml metanolu i całość miesza się w temperaturze $5^{\circ}C$. Otrzymany metanolowy roztwór wolnej hydroksyloaminy odsąca się od chloru potasowego, który przemywa się w 10 ml ochłodzonego metanolu. Do roztworu wolnej hydroksyloaminy dodaje się następnie 4,2 g (0,02 mola) benzo-ksyheksanoctanu metylu, mieszaninę reakcyjną pozostawia się w temperaturze pokojowej na przeciąg 24 godzin, po czym zakwasza się 10% kwasem solnym. Rozpuszczalnik odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze $30^{\circ}C$, a wydzielony kwas hydroksamowy po wysuszeniu przygotowuje się w benzenie. Po wykrystalizowaniu z wody otrzymuje się 4 g kwasu benzohydroksamoacetylohydroksamowego o temperaturze topnienia $128-129^{\circ}C$, co stanowi 96% wydajności teoretycznej.

Przykład II. Do roztworu 2,1 g (0,03 mola) chlorowodoru hydroksyloaminy w 20 ml metanolu

dodaje się 4,0 g (0,07 mola) wodorotlenku potasowego w 20 ml metanolu i całość miesza się w temperaturze 5°C. Otrzymany metanolowy roztwór wolnej hydroksyloaminy odsacza się od chlorku potasowego, który przemywa się 10 ml ochłodzonego metanolu. Do roztworu wolnej hydroksyloaminy dodaje się 4,5 g (0,02 mola) salicylohydroksamoocjanu metylu, mieszaninę reakcyjną pozostawia się w temperaturze pokojowej na przeciąg 24 godzin, po czym zakwasza się 10% kwasem solnym. Metanol odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 25°C a wydzielony kwas hydroksamowy po wysuszeniu wygotowuje się w benzynie. Po wykrystalizowaniu z nitrometanu otrzymuje się 4,4 g kwasu salicylohydroksamoacetylohydroksamowego o temperaturze topnienia 154—155°C, co stanowi 98% wydajności teoretycznej.

Przykład III. Postępuje się identycznie jak w przykładzie II, z tą różnicą, że zamiast salicylohydroksamoocjanu metylu stosuje się 5,2 g 5-chlorosalicylohydroksamoocjanu metylu. Otrzymuje się 3,9 g kwasu 5-chlorosalicylohydroksamoacetylohydroksamowego o temperaturze topnienia 181°C, co stanowi 75% wydajności teoretycznej.

Przykład IV. Postępuje się identycznie jak w przykładzie II, z tą różnicą że zamiast salicylohydroksamoocjanu metylu stosuje się 7,1 g 3-bromo-

-5-chlorosalicylohydroksamoocjanu metylu. Otrzymuje się 5,9 g kwasu 3-bromo-5-chlorosalicylohydroksamoacetylohydroksamowego o temperaturze topnienia 165—166°C, co stanowi 83% wydajności teoretycznej.

Przykład V. Postępuje się identycznie jak w przykładzie II, z tą różnicą, że zamiast salicylohydroksamoocjanu metylu stosuje się 8,0 g 4-fluoro-3,5-dwubromosalicylohydroksamoocjanu metylu. Otrzymuje się 7 g kwasu 4-fluoro-3,5-dwubromosalicylohydroksamoacetylohydroksamowego o temperaturze topnienia 162,5—163°C, co stanowi 87% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowych pochodnych kwasów hydroksamowych, o wzorze $R-CONHOCH_2-CONHOH$, w którym R oznacza rodnik fenyłowy, ewentualnie podstawiony, zwłaszcza przez chlorowce i/lub grupy wodorotlenowe, **znamienny tym**, że na pochodną kwasu hydroksamowego o wzorze $R-CONHOH$, w którym R ma wyżej podane znaczenie działa się estrem kwasu chloro-i/lub bromooctowego, a następnie na otrzymaną pochodną działa się hydroksyloaminą.