

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65740

Patent dodatkowy
do patentu

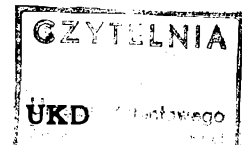
Zgłoszono: 12.III.1969 (P 132 281)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20.VI.1972

Kl. 12p, 6

MKP C07d 51/78



Twórca wynalazku: Lech Wojciechowski

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania nowych pochodnych 2,3-dwumerkaptochinoksaliny

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nie opisanych w literaturze pochodnych 2,3-dwumerkaptochinoksaliny o ogólnym wzorze 1, w którym X, Y i Z oznaczają grupy hydroksylowe lub nitrowe albo atomy chlorowców, przy czym jeden lub dwa z tych podstawników mogą oznaczać atomy wodoru. Związki te mogą być stosowane jako półprodukty do syntezy azowych pigmentów organicznych.

Znany jest sposób wytwarzania 2,3-dwumerkaptochinoksaliny przez działanie na 2,3-dwuchlorochinoksalinę tiomocznikiem w środowisku alkalicznym w temperaturze wrzenia i następną hydrolizę otrzymanej pochodnej izotiomocznika chinoksaliny w środowisku alkoholowo-wodnym w obecności ługu sodowego w temperaturze wrzenia. Otrzymaną w ten sposób 2,3-dwumerkaptochinoksalinę wyodrębnia się ze środowiska reakcji przez wykwaszenie, po czym oczyszcza się ją przez rozpuszczenie w ługu sodowym, sączenie od zanieczyszczeń i ponowne wykwaszenie z roztworu. W celu otrzymania czystej 2,3-dwumerkaptochinoksaliny powtarza się operację oczyszczania kilkakrotnie, w wyniku czego znaczna część produktu ulega rozkładowi.

Sposobem według wynalazku prowadzi się pierwszy etap syntezy, to znaczy proces otrzymywania powstającej jako produkt przejściowy pochodnej izotiomocznika chinoksaliny w sposób analogiczny do znanego. Jako związek wyjściowy sto-

2

suje się 2,3-dwuchlorochinoksalinę o ogólnym wzorze 2, w którym X, Y i Z mają wyżej podane znaczenie. Związek ten poddaje się w środowisku alkoholowym w temperaturze wrzenia reakcji z tiomocznikiem. W drugim etapie syntezy prowadzi się hydrolizę produktu przejściowego po częściowym oddestylowaniu alkoholu ze środowiska reakcji albo po odsączeniu wytrąconego produktu przejściowego. Pozostałość po częściowym oddestylowaniu alkoholu względnie wytrącony produkt przejściowy miesza się z wodą, zadaje ługiem sodowym do reakcji alkalicznej na fenoltaleinę i prowadzi hydrolizę w temperaturze pokojowej lub podwyższonej najwyższej do 50°C, po czym wyodrębnia się otrzymany związek o wzorze 1, w którym X, Y i Z mają wyżej podane znaczenia, przez wykwaszenie go ze środowiska reakcji za pomocą kwasu mineralnego, jak kwas solny, siarkowy itp. albo za pomocą kwasu organicznego, jak kwas mrówkowy, octowy itp. Sposobem tym otrzymuje się produkt, zawierający 80—90% związku o wzorze 1.

W celu otrzymania produktu o zawartości 98—100% związku o wzorze 1 można otrzymaną pastę lub wysuszony produkt zadać alkoholem metylo-
wym, etylowym lub ich mieszaniną z dodatkiem 30—50% ługu sodowego lub potasowego w ilości nie większej od stechiometrycznej, odpowiadającej dwu grupom merkaptu, w temperaturze pokojowej lub podwyższonej do wrzenia włącznie. Otrzymany alkoholowy roztwór odsącza się od zanieczyszczeń,

ewentualnie z węglem aktywnym, po czym wykwasza się oczyszczony produkt przez zadanie przesączu w temperaturze 20–40°C kwasem mineralnym lub organicznym.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których części oznaczają części wagowe.

Przykład I. 1 część 2,3,6-trójchlorochinoksaliny, 0,65 części tiomocznika i 8 części alkoholu etylowego ogrzewa się w temperaturze wrzenia w ciągu 2 godzin. Otrzymaną masę chłodzi się następnie do temperatury pokojowej, wlewa do niej 25 części wody i 5 części 40% ługu sodowego, miesza w temperaturze 20–30°C w ciągu 6–8 godzin i sączy od zanieczyszczeń. Przesącz zakwasza się do reakcji kwasnej na Kongo około 9,5 częściami kwasu solnego 19° Bé i sączy wytrącony brązowy osad. Wydajność procesu wynosi 80–90%. W celu oczyszczenia otrzymanego związku zadaje się wysuszony produkt lub pastę 12 częściami alkoholu etylowego i 0,85 częściami 40% ługu sodowego, ogrzewa całość do wrzenia i sączy w tej temperaturze z węglem aktywnym. Przesącz chłodzi się do temperatury pokojowej, dodaje do niego 16,5 części lodowatego kwasu octowego i sączy. Otrzymuje się ciemnożółty osad o zawartości 98–100% 2,3-dwumerkapto-6-chlorochinoksaliny i temperaturze topnienia wynoszącej 335–338°C.

Przykład II. 1 część 2,3-dwuchloro-6-hydroksychinoksaliny, 0,75 części tiomocznika i 8 części alkoholu etylowego ogrzewa się w temperaturze wrzenia w ciągu 2–3 godzin. Całość chłodzi się następnie do temperatury pokojowej, wlewa do niej 20 części wody, 4,5 części 30% ługu sodowego i miesza w temperaturze 60–70°C w ciągu 4–5 godzin, po czym sączy się z węglem aktywnym od zanieczyszczeń. Przesącz zakwasza się w temperaturze 20–30°C 7 częściami 20% kwasu siarkowego i odsącza wytrącony osad. Wydajność procesu wynosi 80–90%. W celu oczyszczenia otrzymanego związku zadaje się wysuszony produkt lub pastę mieszaniną 6 części alkoholu metylowego i 6 części alkoholu etylowego oraz 1 częścią 40% ługu sodowego, ogrzewa do wrzenia i sączy w tej temperaturze z węglem aktywnym. Ochłodzony do temperatury pokojowej przesącz wykwasza się 15 częściami lodowatego kwasu octowego i ponownie odsącza. Otrzymuje się ciemnożółty osad o zawartości około 98% 2,3-dwumerkapto-6-hydroksychinoksaliny, nie topniejący do temperatury 360°C.

Przykład III. 1 część 2,3-dwuchloro-6-nitrochinoksaliny, 0,55 części tiomocznika i 6,5 części alkoholu etylowego ogrzewa się w temperaturze wrzenia w ciągu 3 godzin i sączy na gorąco. Otrzymany osad miesza się z 12 częściami wody, dodaje 2,3 części 40% ługu sodowego i miesza w temperaturze pokojowej w ciągu 6–10 godzin. Następnie odsącza się masę reakcyjną od zanieczyszczeń, a przesącz wykwasza kwasem octowym lodowatym do pH = 4–5, po czym sączy się ponownie. Otrzymaną pastę lub wysuszony produkt zadaje się 8 częściami alkoholu metylowego i 0,25–0,3 częściami 40% ługu sodowego. Otrzymaną masę miesza się w ciągu 0,5–1 godziny w temperaturze pokojowej, sączy z węglem aktywnym i zakwasza przesącz kwasem

octowym lodowatym do pH = 4–5, po czym odsącza się wytrącony osad. Otrzymuje się z wydajnością 75–80% produkt o zawartości powyżej 98% 2,3-dwumerkapto-6-nitrochinoksaliny, nie topniejący do temperatury 360°C.

Przykład IV. 1 część 2,3,5-trójchloro-7-nitrochinoksaliny, 0,55 części tiomocznika i 7 części alkoholu etylowego ogrzewa się w temperaturze wrzenia w ciągu 2–4 godzin, a otrzymany osad odsącza się na gorąco, po czym miesza się go z 13 częściami wody, dodaje 2 części 40% ługu sodowego i miesza całość w ciągu 4–8 godzin. Następnie odsącza się masę reakcyjną od zanieczyszczeń i zakwasza przesącz 8 częściami kwasu solnego 19° Bé. Wytrącony osad odsącza się i zadaje w postaci wysuszonej lub w postaci pasty mieszaniną 5 części alkoholu metylowego i 2 części alkoholu etylowego oraz 0,2–0,3 częściami 40% ługu potasowego. Otrzymaną masę ogrzewa się w ciągu 1–2 godzin do temperatury 40–50°C i sączy z węglem aktywnym. Ochłodzony do temperatury pokojowej przesącz zakwasza się kwasem octowym lodowatym do pH = 4–4,5 i sączy. Otrzymuje się z wydajnością 80–85% produkt o zawartości 98–99% 2,3-dwumerkapto-5-chloro-7-nitrochinoksaliny, nie topniejący do temperatury 360°C.

Przykład V. Postępując sposobem, podanym w przykładzie IV i stosując jako związek wyjściowy zamiast 2,3,5-trójchloro-7-nitrochinoksaliny 2,3-dwuchloro-5-bromo-7-nitrochinoksalinę otrzymuje się z wydajnością około 85% produkt o zawartości 97–99% 2,3-dwumerkapto-5-bromo-7-nitrochinoksaliny, nie topniejący do temperatury 360°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych pochodnych 2,3-dwumerkaptochinoksaliny o ogólnym wzorze 1, w którym X, Y i Z oznaczają grupy hydroksylowe lub nitrowe albo atomy chlorowców, przy czym jeden lub dwa z tych podstawników mogą oznaczać atomy wodoru, **znamienny tym**, że na pochodną 2,3-dwuchlorochinoksaliny o ogólnym wzorze 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, działa się tiomocznikiem i poddaje następnie otrzymany produkt przejściowy hydrolizie za pomocą ługu sodowego lub potasowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję pochodnej 2,3-dwuchlorochinoksaliny o ogólnym wzorze 2 z tiomocznikiem prowadzi się w środowisku alkoholowym w temperaturze wrzenia.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że reakcję hydrolizy produktu przejściowego prowadzi się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej najwyżej do 50°C.

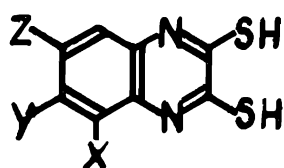
4. Sposób według zastrz. 1–3, **znamienny tym**, że produkt wyodrębnia się ze środowiska poreakcyjnego przez wykwaszenie go kwasem mineralnym, jak kwas solny, siarkowy itp. lub kwasem organicznym, jak kwas mrówkowy, octowy itp.

5

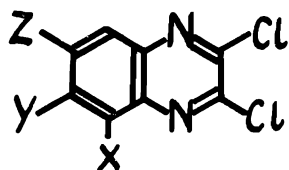
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że wyodrębniony produkt oczyszcza się ewentualnie w postaci pasty lub po wysuszeniu przez zadanie go alkoholem metylowym, etylowym lub ich mieszaniną z dodatkiem 30—50% ługu sodowego lub potasowego w ilości nie większej od stechiometrycznej, odpowiadającej dwu grupom merkap-

6

to, w temperaturze pokojowej lub podwyższonej do wrzenia włącznie, po czym odsącza się otrzymany alkoholowy roztwór od zanieczyszczeń, ewentualnie z węglem aktywnym i wykwasza oczyszczony produkt przez zadanie ~~przesączu~~ 5 w temperaturze 20—40°C kwasem mineralnym lub organicznym.



Wzór 1



Wzór 2