



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.12.1972 (P. 159732)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.09.1973

Opis patentowy opublikowano: 10.10.1975

Kl. 12p,1/01

MKP C07d 31/00

Twórcy wynalazku: Paweł Nantka-Namirski, Andrzej Rykowski

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk Instytut Chemii Orga-
nicznej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania 4, 5, 4', 5'-czterohydroksy-3, 3'-dwuaza-2, 2'-dwufenylochinonu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 4,5,4',5'-czterohydroksy-3,3'-dwuaza-2,2'-dwufenylochinonu o wzorze 1.

Związek ten jest znany i preparatywnie został otrzymany przez utlenianie 2-hydroksy-5-aminopirydyny (J. Am. Chem. Soc. 79, 3552, 1957). Reakcja ta przebiega z bardzo niską wydajnością rzędu kilkunastu procent.

Celem wynalazku jest znalezienie dogodnej syntezy, która będzie opłacalna w dużej skali technologicznej.

Stwierdzono, że cel ten uzyskuje się, jeżeli związek o wzorze 2, w którym R oznacza wodór lub grupę nitrową, poddaje się utlenianiu w przypadku gdy R jest wodorem, lub poddaje się hydrolizie, w przypadku gdy R oznacza grupę nitrową, a produkt końcowy wyodrębnia się w znany sposób.

Korzystnie jest, jeśli jako środek utleniający stosuje się brom lub chlor, kwas azotowy w rozpuszczalniku organicznym lub nieorganicznym, np. w kwasie octowym lub wodzie. Chlor może być stosowany w postaci gazowej lub może pochodzić ze związków zawierających chlor, zwłaszcza z chloraminy, bądź ze związków organicznych np. 1,3-dwuchloro-5,5-dwumetylohydantoiny.

Hydrolizę związku o wzorze 2, w którym R oznacza grupę nitrową, prowadzi się zwłaszcza w środowisku kwaśnym, najlepiej w rozcieńczonym kwasie chlorowcowodorowym np. HCl.

2

Proces według wynalazku zachodzi w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, nie wyższej niż 100°C. Produkt końcowy wyodrębnia się w znany sposób w postaci ciemno-zielonych kryształów, które topią się w temperaturze 320°C z rozkładem.

Poniższe przykłady objaśniają sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. 1,1 g (0,01 mola) 2,5-dwuhydroksypirydyny rozpuszczono w 20 cm³ wody a następnie dodano stopniowo w temperaturze pokojowej 1,6 g bromu w 2 cm³ kwasu octowego. Po wkropleniu bromu mieszaninę pozostawiono na 24 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie dodano 50 cm³ wody i wydzielający się osad związku odsączono. Otrzymano 0,9 g (72%) 4,5,4',5'-czterohydroksy-3,3'-dwuaza-2,2'-dwufenylochinonu w postaci ciemno-zielonych kryształów o temperaturze topnienia 320°C z rozkładem.

Przykład II. 1,1 g (0,01 mola) 2,5-dwuhydroksypirydyny w 20 cm³ wody mieszało z 1 g 1,3-dwuchloro-5,5-dwumetylohydantoiny w 20 cm³ wody. Roztwór ogrzano do rozpuszczenia na wrzącej łaźni wodnej a następnie pozostawiono do odstania się na 24 godziny. Po rozcieńczeniu wodą otrzymano 0,72 g (57,5%) ciemno-zielonych kryształów o temperaturze topnienia takiej samej jak w przykładzie I.

Przykład III. 0,15 g (0,001 mola) 2,5-dwuhydroksy-6-nitropirydyny rozpuszczono w 5 cm³

10% kwasu solnego i ogrzewano przez 2 godziny na wrzącej łaźni wodnej. Po oziębieniu i rozcieńczeniu wodą otrzymano 0,08 g ciemno-zielonych kryształów o temperaturze topnienia takiej samej jak w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

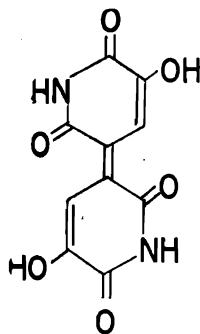
1. Sposób wytwarzania 4,5,4',5'-czterohydroksy-3,3'-dwuaza-2,2'-dwufenylochinonu o wzorze 1, **znamienny tym**, że związek o wzorze 2, w którym R oznacza wodór poddaje się utlenieniu, a produkt końcowy wyodrębnia się w znany sposób.

2. Sposób wytwarzania 4,5,4',5'-czterohydroksy-3,3'-dwuaza-2,2'-dwufenylochinonu o wzorze 1,

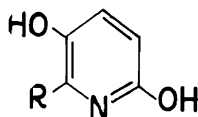
znamienny tym, że związek o wzorze 2, w którym R oznacza grupę nitrową, poddaje się hydrolizie, a produkt końcowy wyodrębnia się w znany sposób.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się przy pomocy środka utleniającego, korzystnie bromu, chloru lub kwasu azotowego w rozpuszczalniku organicznym lub nieorganicznym, zwłaszcza w kwasie octowym lub wodzie.

4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że hydrolizę prowadzi się korzystnie w środowisku kwaśnym, najlepiej w rozcieńczonym kwasie chłorowcowodorowym, zwłaszcza w rozcieńczonym kwasie solnym.



wzór 1



wzór 2