

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRISKE SVOJINE

KLASA 12 (5)

IZDAN 1 OKTOBRA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 14281

J. D. Riedel-E de Haen Aktiengesellschaft, Chemische Fabrik, Berlin —
Britz, Nemačka.

Postupak za spravljanje neutralnih, lipoidnih organskih bizmutnih soli.

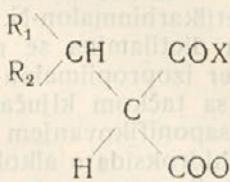
Prijava od 26 avgusta 1937.

Važi od 1 marta 1938.

Naznačeno pravo prvenstva od 26 avgusta 1936 (Nemačka).

Poznato je, da su bazne bizmutne soli alfa-karbetski-cikloheksil-sircetne kiselne i alfa-karbetski-beta-metil-nonil kiseline rastvorljive u ulju. Kod ispitivanja do sada nepoznatih bizmutnih malonester-kiselina se pokazalo, da se po poznatim metodama ne dobija ni jedna od baznih bizmutnih soli kako sek.-butil-malonester-kiselne tako i sek.-amil-malonester-kiselne, koje su rastvorljive u ulju. Ista iskustva su dobijena u odnosu na neutralne bizmutne soli sek.-butilmalon-kiseline kao i izo-propil-alil-malonester-kiselina.

Sad je na iznenadujući način nadeno, da neutralne bizmutne soli kiselina po formuli:



pri čemu X znači grupu OR_3 ili $\text{N}(\text{R}_3)_2$ a R_1 , R_2 i R_3 znače iste ili različite alifatične ostatke, imaju izraziti lipoidni karakter. One se naime rastvaraju u sredstvima za rastvaranje masti, kao n. pr. u organskim rastvornim sredstvima, masnim uljima ili drugim tečnim esterima masnih kiselina, dok su u vodi nerastvorljive. Osim toga se nova jedinjenja odlikuju time, što se ona mogu u gornjim sredstvima sterilizovati i sposobna su da se održe veoma dugo. Na ročitu pažnju zaslužuju pre svega proizvodi, u kojima R_3 znači ostatak sa najviše

3 C-atoma, dakle n. pr. etil-grupa ili alil-grupa.

Spravljanje produkata po postupku se vrši po metodama koji su uobičajeni za dobijanje neutralnih bizmutnih soli organskih kiselina, dakle podesno na taj način, što se na svaka 3 mola alkalnih soli gornjih kiselina dovodi do dejstva po jedan mol kakve bizmutne soli, naročito nitrata, rastvorene u kakvom viševivalentnom alkoholu, kao n. pr. glicerinu ili manitu. Tačkođe se i tretiranjem slobodnih kiselina bizmutnim oksidom ili hidroksidom dobiju nova jedinjenja.

Primer 1. — Alkoholnoj kalijevoj lužini, koja je spravljena iz 56 težinskih delova jetkog kalija i 1280 delova po težini bezvodnog alkohola dodaje se oprezno 230 delova po težini dietil-estera propilmetilkarbon-malon-kiseline, ostavlja se homogeno izmešana mešavina da stoji približno jedan dan pri običnoj temperaturi i zatim se destilisanjem u vakuumu uklanja alkohol. Kristalni zaostatak se rastvara u vodi, dobiveni se rastvor mućenjem sa benzolom oslobađa od malo nepromjenjenog dietilester-a i zatim se prezasićuje hlorovodoničnom kiselinom. Monoetilester propilmetilkarbon-malon-kiseline se izdvaja kao ulje. On se prima u eteru i suši. Po isparavanju etera zaostaje on kao skoro bezbojno, gusto tečno ulje.

121. 2 težinska dela propilmetilkarbon-malonetil-ester-kiselne se rastvara u 600 zapreminske delova 1/n natrijeve lužine. U ovaj se rastvor postupno unosi uz živo mešanje kakav glicerinski rastvor bizmut-

nog nitrata, koji je prethodno spravljen iz 97 težinskih delova kristalizovanog bizmutnog nitrata, 200 težinskih delova glicerina i 400 delova po težini vode. Uljasti izdvojeni reakcioni produkati se prima u benzolu, benzolni rastvor se više puta muti sa vodom i suši se preko natrium-sulfata. Po ispitivanju benzola pod smanjenim pritiskom se neutralni propil-metil-karbin-malon-etyl-esterno-kiseli bizmut dobija kao gusto ulje u dobiti od 140 težinskih delova. So se rastvara veoma lako u organskim rastvornim sredstvima i u svakom odnosu u masnim uljima. Sadržina bizmuta iznosi 25,7%.

Na sličan se način na primer još iz dietil-estera izopropil- odnosno dietil-karbin-malon-kiseline polusaponifikacijom dobijaju odgovarajuće esterske kiseline (obe bezbojna ulja) i doatle neutralne bizmutne soli izopropil- odnosno dietilkarbin-malon-etyl-ester-kiseline. Obe soli predstavljaju viskozna ulja i imaju sadržinu bizmuta od 28,6%, odnosno 25,7%.

Primer 2. — 108 težinskih delova dietilester sek.-butilmalon-kiseline se slično primeru 1) saponifikuje sa 28 težinskih delova jetkog alkalija u 800 zapreminske delova alkohola u monoetilester sek.-butilmalon-kiseline, malo žučkasto obojeno ulje.

Ka hladnom rastvoru od 282 težinska dela monoetil-estera sek.-butilmalon-kiseline u 750 zapreminske delova natrijeve lužine (8%-ne) pušta se da uz dobro mešanje doći će rastvor od 157,7 težinskih delova bizmutnog trihlorida u jednom litru glicerina. Dalja se prerada vrši kao kod primera 1). Dobija se neutralna bizmutna so sek.-butilmalon-etyl-ester-kiseline od 27,1% sadržine bizmuta. Po svojim osobinama se izjednačava sa prethodno pomenu tim bizmutnim solima.

Primer 3. — Dejstvom lužine spravljene iz 17 težinskih delova jetkog alkalija i 500 zapreminske delova alkohola na 163 težinska dela dietilester sek.-kaprilmalon-kiseline se slično primeru 1) dobija monoetilester sek.-kaprilmalon-kiseline (gusto tečno, malo žuto obojeno ulje).

146,4 težinskih delova ove esterske kiseline se rastvara u 500 težinskih delova benzola i u ovom se rastvoru sa 55 težinskih delova sitno raspršljanog bizmutnog oksida zagreva na 90° za vreme od više časova uz povratni tok i živo mešanje. Po završenoj reakciji se benzolni rastvor odvaja od u višku upotrebljenog bizmutnog oksida i zatim se benzol bez ostatka destiliše u vakuumu. Zaostaje neutralna bizmutna so sek.-kapril-malon-etyl-esterske kiseline kao gusto, žilavo tečno ulje. Imala sadržinu bizmuta od 22,3%.

Primer 4. — 230 težinskih delova di-

etilester metilpropil-malon-kiseline se zgreva pod pritiskom na 130° sa 110 težinskih delova dietilamina za vreme od više časova. Iz reakcione mešavine izdestilisana frakcija etilester (tačka ključanja (Kp) 110—114°) metilpropilkarbin-malon-N, N-dietilamid-kiseline se saponifikuje sa alkoholom kalijevom lužinom, koja sadrži 56 težinskih delova kalijum hidroksida. Po izganjanju alkohola dobivena kalijeva so se rastvara u vodi i odavde se prezasićavanjem sa hlorovodoničnom kiselinom izdvaja metilpropil-karbin-malon-N, N-dietilamid-kiseline u uljastom obliku.

229 težinskih delova ove uljasto-viskozne kiseline se rastvara u 1000 zapreminske delova n/1 natrijeve lužine i ovome se postupno uz živo mešanje dodaje glicinski rastvor bizmutnog nitrata, koji je prethodno spravljen iz 162 težinska dela kristalizovanog bizmutnog nitrata, 320 težinska dela glicerina i 700 delova vode. Uljasto izdvojeni reakcioni produkati se prima u eteru, eterni se rastvor više puta muti sa vodom i suši nad natriumsulfatom. Po isparavanju etera — na završetku uz smanjeni pritisak — se neutralni metilpropil-karbin-malon-N, N-dietilamid-kiseli bizmut dobija kao gusto ulje u iskorijenju od 244 težinska dela. So se rastvara veoma lako u organskim rastvornim sredstvima i u masnim uljima. Sadržina bizmuta iznosi 23,4%.

Polazeći od dietilester dietilkarbin-malon-kiseline se na sličan način preko etilester dietikarbinmalon-N, N-dietilamid-kiseline (tečan, tačka ključanja 109—113°) i preko odatle saponifikovanjem dobivene uljaste dietilkarbinmalon-N,N-dietilamid-kiseline dobija neutralna bizmutna so ove kiseline kao gusto skoro bezbojno ulje (sadržina bizmuta 23,4%).

Primer 5. — Iz 202 težinska dela dietilester dietikarbinmalon-N, N-dietilzinskih delova dietilamina se prema primeru 4 etilester izopropilmalon-N,N-dietilamid-kiseline sa tačkom ključanja 107—110° i odatle saponifikovanjem sa jednim molom kalijumhidroksida u alkoholnom rastvoru dobija kalijumova so i iz ove po isparavanju alkohola i rastvaranju u vodi dobija se zakišljavanjem izopropil-malon-N,N-dietilamid kiseline u uljastom obliku. Po primanju u eteru, sušenju eternog rastvora, i izdvajanjem etera destilisanjem stvrđnjava se kristalno po kratkom stajaju (tačka topljenja 70—71°).

Ka rastvoru od 150 težinskih delova ove kiseline u 745 zapreminske delova 4%-ne natrijeve lužine se pušta da doći će rastvor od 78,8 težinskih delova hlorida bizmuta u 50 zapreminske delova glicerina uz dobro mešanje. Dalje preradivanje

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

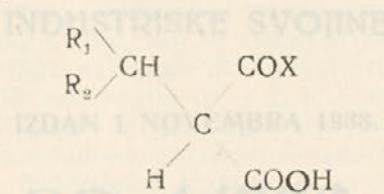
se vrši kao u primeru 4. Dobija se neutralna bizmutna so izopropilmalon-N,N-dietilamid-kiseline kao malo žuto obojeno, viskozno ulje. Ima sadržinu bizmuta od 25,8%.

Na isti se način iz etilester-a sek.-butil-malon-N,N-dietilamid-kiseline (tačka ključanja 145—148) preko amid-kiseline dobija njegova neutralna bizmutna so kao viskozno ulje sa sadržinom od 25,1% bizmuta.

Patentni zahtev:

L. G. Ferber, J. H. K. Billekensel
Postupak za spravljanje neutralnih, li-

poidnih, organskih bizmutnih soli, naznačen time, što se kiseline opšte formule



pri čemu X označava grupu OR_3 ili $N(R_3)_2$ a R_1 , R_2 i R_3 označavaju jednake ili različite alifatične ostatke, po, za spravljanje neutralnih bizmutnih soli organskih kiselina, uobičajenim metodama prevode u ove soli.

Doprinosi patent iz članova patent broj 13980

Prijava od 4 oktobra 1937.

Vazi od 1. maja 1938.

Naznačeno pravo preuzimanja od 28. oktobra 1938. (Nemacka).

Najduže vreme trajanja do 30. novembra 1952.

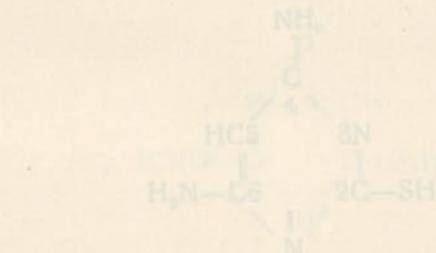
Predmet patent-a broj 13980 jeste postupak za izradu kondenzacionih produkata, koji se sastoje u tome, što se 2, 4-diamino-pirimidin, koji su juš supstituisani sa dva dole navedena jednovalentna ostatka, kondenzuju sa niskomolekularnim alifatičnim aldehidima, narocito formaldehidom, odnosno, smolu, koja sadržavaju aldehid.

Sada je pronađeno, da se mogu sa istim uspehom upotrebiti za izradu kondenzacionih produkata sa aldehidima takvi aminopirimidiini, koji u protivnom drugom položaju nude najmanje dve aminogrupe. Sprovođenje kondenzacije uveo je vezano na postupak prema osnovnom patentu. Na taj način dobijaju novi kondenzacioni proizvodi pokazuju redovno dobre osobine, kao što imaju proizvodi, izrađeni prema osnovnom patentu.

U literaturi opisan je kondenzacioni proizvod iz 2, 6-diamino-4-benzalaminino-4-oksipirimidina i benzaldehida (Bücheler, Handbuch der organischen Chemie, XXX (1926), str. 495). Od ovog kristalnog telesa principijelno se razlikuju predloženi proizvodi, izrađeni pomoću niskomolekularnih alifatičnih aldehida, usled svojih smodestih karaktera.

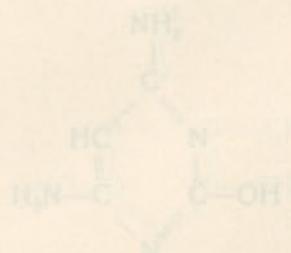
Primer 1:

15 delova 2-merkaptop-4, 6-diamino-pirimidina sa formalitum.



mesto se sa nešto vode u tanku kojeg je dodatno 50 delova 0,5%-nog rastvora formaldehida na dodatak oko 3—5 delova pirimidina zagrevaju se do početnog rastvaranja. Zatim se voda odnosilice i početna smola se još zagreva nešto vreme na temperaturama nešto iznad 100°. Na taj način dobiva se tvrdi i prema vodi vrlo postojan smol.

Sljedeći dobara je primjerom 2-oksi-4, 6-diamino-pirimidina, sa formulom:



Umesto 50 delova 30%-nog rastvora formaldehida mogu se dobiti 18 delova 5% rastvora formaldehida u obliku praha.

