

KRALJEVINA SRBA, HRVATA I SLOVENACA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 12 (5)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Aprila 1927.

PATENTNI SPIS BR. 4166

Deutsche Gold & Silber Scheide Anstalt vorm. Roessler, Frankfurt na Majni.

Postupak za spravljanje heterocikličnih jedinjenja.

Dopunski patent uz osnovni patent broj 4026.

Prijava od 25. juna 1925.

Važi od 1. marta 1926.

Pravo prvenstva od 30. juna 1924. (Nemačka).

Najduže vreme trajanja do 30. novembra 1940.

Glavni patent br. 4026 zaštićen je jedan postupak za spravljanje organskih jedinjenja, koji se sastoji u tome, što se na supstituisana ili nesupstituisana diaco-jedinjenja piridin-hinolin ili izohinolin-serije, dejstvuje arsenitima, odn. slobodnim kiselinama tih soli.

Dalja ispitivanja pokazala su, da se na isti način može i antimon uvesti diaco-pulom u lela pomenute vrste i na taj se način može doći do novih antimon-jedinjenja heterociklične prirode, koja su od velike vrednosti. Tako se na pr. dejstvom antimonita ili antimonaste kiseline na diaco-jedinjenja piridin-hinolin ili izohinolin-serije može doći do odgovarajućih stibin-kiselina.

Poznati materijal može da sadrži i supstituent, naročito supstituent elektronegativnog karaktera, a tako isto i supstituent, koji dejstvuje terapijski. Kao supstituenti dolaze u obzir na pr. grupe kao hidroksilna, amino, acetil-amino, glicil-grupa, dalje halogeni i t. d. U smislu pronalaska može se prerađivati još i takav polazni materijal, koji sadrži više supstituenata. U datim slučajevima mogu se još i naknadno željeni supstituenti uvesti u nagrađena antimonova jedinjenja. Još je dalje nađeno, da se soli stibin-kiselina, piridin, hinolin i izohinolin reda, koji se mogu nagraditi shodno pronalasku, na pr. alkalna jedinjenja, odlukuju time što nisu otrovne. Na osnovu ovog saznanja preporučuje se, da se dotične kise-

line na pr. potpunom ili delimičnom neutralizacijom sa alkalnim hidroksidom pretvore u odgovarajuće soli.

Uvođenje antimona u diacotirani polazni materijal može se preduzeti u neutralnom, kiselom ili alkalnom rastvoru, na običnoj ili povišenoj temperaturi. Preporučuje se, da se za svaki pojedini slučaj utvrdi najbolji metod prethodnim ispitivanjima. Reakcija se može izvesti upotrebivši reakcione komponente u ekvimolekularnim količinama. Pokazalo se međutim, da je u glavnom probilačnije, da se antimoniti i t. d. upotrebe u višku, po potrebi u velikom višku, na pr. na jedan mol diacotiranog piridin- ili hinolin-jedinjenja 2—3 mol i više alkalnog antimonita. U nekim slučajevima pokazalo se korisno, da se na reakciju dejstvuje katalizatorima na pr. bakrom u prahu.

Po jednom načinu izvođenja pronalaska, dolazi se do drugih jedinjenja na taj način, što se stibin kiseline piridinskog, hinolinskog i izohinolinskog reda, dobijene shodno pronalasku ili kojim drugim putem pretvore u niže oksidacione stupnjeve na pr. u odgovarajuće stibin okside, odn. u odgovarajuća stibio-jedinjenja, dejstvujući na njih redukcionim sredstvima. Kao redukciona sredstva, dolaze u obzir na pr. hidrosulfit hipofosforasta kiselina, bisulfiti i t. d. Redukcija se može izvršiti i pomoću elektrolize. Isto se tako može, polazeći od oksida, na pr. arsin-oksida tipa $RAS = O$ dejstvujući na

njega redukcionim sredstvima doći do odgovarajućeg arseno jedinjenja tipa R - As - AsR.

Mogućnost, da se stibin kiselina pretvori u stibin jedinjenja pruža i jedan podešan način, za prečišćavanje prvo-imenovanih jedinjenja.

Postupa se na pr. tako da se shodno pronalasku stibin kiseline, dobijene preko diacio-jedinjenja ili na neki drugi način, dejstvujući na njih redukcionim sredstvima, pretvore u odgovarajuća stibin-jedinjenja i t. d. pa se ova poslednja, dejstvujući na njih oksidacionim sredstvima na pr. vodonik-superoksidom, ponova pretvore u odgovarajuće kiseline.

Primeri:

1. 1 mol težine α -oksi- β -amino-piridin diacotira se u rastvoru hlorovodonične kiseline na uobičajeni način dodajući natrijumnitrit. Dobiveni diacio-rastvor dodaje se kap po kap rastvoru natrijum-antimonita. Reakcioni rastvor, koji je slabo alkalisan, ostavi se za zim da stoji duže vremena da bi reakcija bila potpuna. Iz reakcionog rastvora dobija se nagrađena stibin kiselina na način, koji je uobičajen za dobijanje aromatičnih stibin kiseline. Pri tome se dobija žuto-mrk-prašak, koji sadrži još nečistote, i ne topi se na temperaturama do 300°. α -oksi- β -piridin-stibin kiselina rastvara se u razblaženoj hlorovodoničnoj kiselini i razblaženom natrium-hidroksidu, teško se rastvara u vodi, a nerastvara u alkoholu i ledenom sirćetu.

2. Stibin-kiselina, dobijena prema primeru 1 podvrgne se po mogućstvu u osustvu vazduha, zagrevajući umereno dejstvu hipofosforaste kiseline. Dobija se α - α' -dioksi- β -stibio-piridin. Ovo stibio-jedinjenje može se pod dejstvom vodonik-superoksida

oksidisati u odgovarajuću stibin kiselinu, a ova poslednja dobija se u čistom obliku.

Pronalazak omogućava spravljanje novih heterocikličnih antimon jedinjenja, koja se odlikuju odličnim osobinama, na pr. dobrom postojanošću, jakim lečućim dejstvom i iznenađujućom neotpornošću.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za dobijanje novih heterocikličnih jedinjenja shodno patentu br. 4026 naznačen time, što se na supstituisana ili nesupstituisana diacio jedinjenja piridin-hinolin ili izohinolin-serije, dejstvuje antimonitima odn. antimonastom kiselinom.

2. Postupak shodno patentnom zahtevu 1, naznačen time, što se tela piridin-hinolin ili izohinolin serije, koja sadrže supstituentne elektronegativne prirode, kao na pr. hidroksilnu grupu, podvrgnu reakciji shodno patentnom zahtevu 1.

3. Postupak shodno patentnom zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se dobijene stibin-kiseline pretvore u soli, na pr. potpunom ili delimičnom neutralizacijom sa alkalnim hidroksidom.

4. Postupak za spravljanje novih heterocikličnih jedinjenja, naznačen time, što se stibin-kiseline, dobijene na primer prema patentnim zahtevima 1 i 2, dejstvujući na njih redukcionim sredstvima pretvore u niže oksidacione stupnjeve.

5. Postupak shodno patentnim zahtevima 1—4, naznačen time, što se stibin-kiseline, dobijene na pr. prema zahtevima 1 i 2, podvrgnu redukciji, shodno patentnom zahtevu 1, pa se dobiveni redukcionni proizvodi, dejstvujući na njih oksidacionim sredstvima, pretvore opet u više oksidacione stupnjeve.