

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRISKE SVOJINE

KLASA 12 (5).

IZDAN 1 OKTOBRA 1936.

PATENTNI SPIS BR. 12616

Schering — Kahlbaum A. G., Berlin, Nemačka.

Postupak za proizvođenje organskih jedinjenja žive.

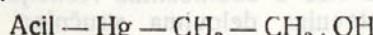
Prijava od 26 septembra 1935.

Važi od 1 februara 1936.

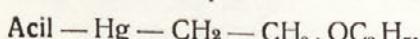
Traženo pravo prvenstva od 29 septembra 1934 (Nemačka).

Ovaj se pronalazak odnosi na organska jedinjenja žive, a posebno na kompleksna jedinjenja okso derivata, živih soli i nezasićenih jedinjenja, kao i na postupak za proizvođenje istih.

Poznato je da živine soli imaju sposobnost da se vezuju za dvostrukе veze nezasićenih jedinjenja u prisustvu hidroksilnih jedinjenja, koja služe kao rastvarači, pri čemu se u isto vreme vezuju i pomenuta hidroksilna jedinjenja. Tako, kao najprostiji primer, imamo da etilen i acetat žive rastvoren u vodi izdvajaju jedinjenje sa opštom formulom.



dok se iz etilena i acetata žive u alkoholu dobija jedinjenje sa opštom formulom.



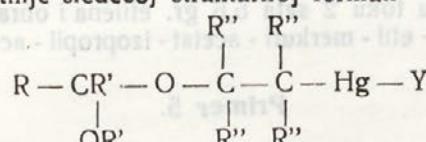
Sada je pronađeno da se prilikom reakcije živih soli i nezasićenih jedinjenja u prisustvu ovakih okso jedinjenja na sličan način vezuju i organska okso jedinjenja. Iznenadjuće je da se pri tome na vrlo jednostavan način, bez redukcije ili taloženja živih soli ili metalne žive, dobijaju postojana jedinjena, dok pri upotrebi naprimer aldehida trebalo bi očekivati redukciju.

Okso jedinjenja, koja su naročito pogodna za ovu reakciju jesu aldehidi u orto konfiguraciji, kao što su hloral ili bromal hidrati, ili u obliku njihovih semiacetala, kao što su alkoholati pomenutih aldehida. Semi-

acetali se mogu prethodno spraviti ili proizvesti za vreme reakcije izvođenjem iste u prisustvu zasićenih ili nezasićenih alifatičnih, aromatičnih i alicikličnih hidroksilnih jedinjenja.

Kao živine soli ovde se mogu upotrebiti, naprimer, acetat hlorid, sulfat žive i sl. dok se kao nezasićeno jedinjenje može upotretiti alifatični ugljovodonik koji sadrži etilenku vezu, kao što su sam etilen, propilen izobutilen i sl. ili aromatično jedinjenje kao što je stiren i sl. ili čak i jedinjenje hidroaromičnih serija, kao što je cikloheksen, metilcikloheksen i t. sl. Mogu, razume se, biti upotrebljena i zamjenjena (supstituirana) nezasićena jedinjenja, kao što su, naprimer, vinil hlorid, allil hlorid, allil alkohol, cinnamični alkohol i sl.

Dobivena jedinjena odgovaraju najverovatnije sledećoj struktornoj formuli



u kojoj R predstavlja ugljovodonični radikal, R' bilo vodonik bilo ugljovodonični radikal, R'' bilo vodonik bilo iste ili razne ugljovodonične radikale, koji se mogu rasporediti na takav način da obrazuju jezgro, a Y predstavlja negativni radikal, kao što su acetil, ili halogen, ili sl. I ako ova formula nije baš tačno pronađena, ona ipak predstavlja najbolju formulu, koja odgovara analizama produkata, za koje se ovde traži zaštita.

Sledeći primeri služe kao ilustracija o-vog pronašlaska, ne ograničujući, međutim, isti samo na njih.

Primer 1.

41,3 gr. hloral hidrata mešaju se sa 15,9 gr. acetata žive, koji je slabim zagrevanjem pretvoren u tečnost. U rastopljenom smešu pušta se etilenski gas, pri čemu se u toku oko 35 minuta veže oko 1,4 gr. etilena. Produkt reakcije je ulje slično glicerinu.

Primer 2.

294 gr. hloral mešaju se uz hlađenje sa 92 gr. etil alkohola. Ovoj smeši dodaje se 256 gr. acetata žive i 264 gr. oksida žive, dok se u isto vreme u smešu pušta etilenski gas. Smeša u kojoj se vrši reakcija vezuje pri zagrevanju 55 gr. etilena u toku 20 minuta. Hloral - etil - merkuri - acetat - etil - acetat, koji se pri ovome dobija, izgleda kao gust sirup.

Slično tome, ako se mesto acetata žive upotrebi nitrat žive, vezuje se gore označena količina etilena, iako reakcija teče nešto sporije a dobija se hloral - etil - merkuri nitrat - etil - acetal.

Primer 3.

318 gr. acetata žive i 236 gr. oksida žive mešaju se sa metil - semiacetatom hloral dobivenog iz 294 gr. hloral i 64 gr. metil alkohola. Pri propuštanju etilena kroz ovu smešu dodaće se u toku 1 sata oko 50 gr. etilena. Hloral - etil - merkuri - acetat - metil - alkoholat, koji se pri ovom dobija, nalazi se u tečnom stanju.

Primer 4.

Smeša 63,6 gr. acetata žive, 29,4 gr. hloral i 12,0 gr. izopropil alkohola apsorbuje u toku 2 sata 5,6 gr. etilena i obrazuje hloral - etil - merkuri - acetat - izopropil - acetal.

Primer 5.

Ako se u primeru 4 umesto izopropil alkohola upotrebi 14,8 gr. normalnog butil alkohola, dobiće se posle 2 sata hloral - etil - merkuri - acetat - normalni butil acetat.

Primer 6.

Smeša 63,6 gr. acetata žive, 29,4 gr. hloral i 17,6 gr. izoamil alkohola prisajedi-

njuje u toku 2 sata 5,6 gr. etilena, obrazujući pri ovome odgovarajuće izoamil - acetalno jedinjenje.

Primer 7.

31,8 gr. acetata žive pomešan sa 28,1 gr. bromala i 4,6 gr. etil alkohola apsorbuje 2,8 gr. etilena obrazujući pri tome odgovarajuće bromalno jedinjenje.

Primer 8.

1/20 mola acetata žive i 1/20 mola oksida žive mešaju se sa 1/10 mola trihloroacetaldehid - etil - semiacetala pri čemu smeša u toku 3 sata prisajedinjuje 1/10 mola propilenata.

Primer 9.

1/20 mola acetata žive i 1/20 mola oksida žive mešaju se sa 1/10 mola hloral - metil - semiacetala. Ovoj se smeši lagano dodaje 1/10 mola cikloheksena. Posle oko 1 sata živina jedinjenja budu vezana pri čemu se dobija hloral - cikloheksil - merkuri - acetat metil - acetal.

Metil cikloheksen reagira na isti način.

Po sebi se razume, da su, kao što je već rečeno, prethodni primeri više ilustrativne prirode i da pronašlak može biti primenjen na veliki broj raznih organskih jedinjenja, predstavljenih datom opštom formulom. Tako, umesto opisanih jedinjenja žive, može se upotrebiti koje bilo drugo jedinjenje žive, koje je pogodno za merkurizaciju organskih jedinjenja dosada poznatim postupcima.

Šta više u okolnostima reakcija i njihovim sastavnim delovima stručnjaci mogu vršiti mnogo druge promene i izmene ne otstupajući od načela izneth u ovome opisu i priloženim zahtevima.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za proizvodnju organskih jedinjenja žive, naznačen time, što sa sastoji u izvođenju reakcije između živine soli i nezasićenog organskog jedinjenja, koje sadrži etilensku vezu, u prisustvu organskog oksojedinjenja.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se reakcija vrši u prisustvu organskog oksojedinjenja, koje ima orto konfiguraciju.

3. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se reakcija vrši u prisustvu or-

ganskog okso jedinjenja u obliku njegovog semiacetala.

4. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se reakcija vrši u prisustvu organskog okso jedinjenja, koje ima orto konfiguraciju, i organskog hidroksilnog jedinjenja.

5. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se živina so uzima iz grupe u koju ulaze acetat, hlorid i sulfat žive.

6. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što je nezasićeno organsko jedinjenje — olefinsko jedinjenje.

7. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se nezasićeno organsko jedi-

njenje uzima iz grupe u koju ulaze etilen, propilen i cikloheksen.

8. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se organsko okso jedinjenje uzima iz grupe u koju ulaze hromal, bromal i odgovarajući hidrati.

9. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se acetat žive dovodi u reakciju sa etilenom u prisustvu hloral hidrata.

10. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se acetat žive dovodi u reakciju sa olefinskim jedinjenjem u prisustvu hloral i alifatičnog hidroksilnog jedinjenja.

Apparatus für Chemische Industrie in Basel, Švajcarska.

Poziv za sprejivanje stereoisomerih alkohola, odnosno apnovin derivata.

Poljubni dž. na pisanje 1955.

Vaz od 1. marta 1956.

Ustavna prava preveste od 31. oktobra 1954 (Svečenice).

Prvi put da se pojavljuje u literaturi metod za sintezu stereoisomerih alkohola, odnosno apnovin derivata, u kojem se koristi katalitičko hidriranje alkohola. Poniknu se tako istočno i osnovni ketona, da se kod hidriranja ketonske grupe odgovarajuće hidroksilne grupe u jednom odaju na jednoj strani petenskog sistema, a u drugom zaučju na njegova suprotnoj strani.

Dvek prema februara reakcionalnih udeljivačkih katalizatorima ili neutralnim odnosno polarnim soljanjem medija u kojem se hidrira alkohol, ali se tako jedan od oba moguća stereoisomeri alkohola di-1-mefavil-

ektona mogu postići u velikim količinama, a to je posebno u slučaju, kada se u reakciji koristi eter ili etilacetat. U ovom slučaju se podstavlja da se alkohol hidrira u stereoisomeru di-1-mefavil-ektona, primetivo u količini od 70% u odnosu na njegovu apnovinu. Kada se u reakciji koristi etanol, tada se alkohol hidrira u stereoisomeru di-1-mefavil-ektona, primetivo u količini od 50% u odnosu na njegovu apnovinu. U ovom slučaju se koristi etanol u količini od 100 g, a alkohol u količini od 10 g.

Sve uvek se koriste organski katalizatori, a u ovom slučaju se koristi katalizator, koji je sastavljen od 10 g di-1-mefavil-ektona, 100 g etanola i 10 g glukozne sluzi.

Uz to, da se pri katalitičkom hidriranju alkohola koristi u prisustvu katalizatora platinike grupe ekso isključivo obrazuje samo jedan izomer, dok u neutralnom ili alkoholnom reaktoru, tada kod ne katalitičkog hidriranja mogu nastati i drugi brojni u većnom razmeru izomeri.

Produlji su ovde spomenuti da po svom dejstvu katalitičkih reakcija su, a to su u posebnim, ketonima, ali se postizaju, kao znatno jači. Tako n. pr. dan od 1. 220° koji se može dobiti prema pričevu I. Izedi učestalo postoji u sljedećem broju za 20% više u 100 gda slajdu dok se za njegovo sprejivanje upotrebljava diisobuteron. Isto važi i za petru pričevu o spravljeni diisomonooxetati u odnosu prema očitato shodnog oksiketona.

Primer 1-16. 7 mg androsterona (3-epoxi-5-eto-alkoholanon, (17)) (prepričujući otkrivatelj ep-5-hidro-10-ketosteron) katalitički hidriše u 1 cm. steklo vrećici kiseline u prisustvu 50 mg koncentrirane sumpercke kiseline i 7 mg novčade platinite. Po prijevodu jednog gramovskog rednjeg slajda u slajdu i po uklanjanju katalizatora belije se hidratisa u 100 g etanolu u vremenu i temperaturi, da se dobije 100 g di-10-ektona, a to je u većem broju uvek u skladu sa teorijom.

Prema ovom rezultatu, da se dobije 100 g di-10-ektona, a to je u većem broju uvek u skladu sa teorijom.

