

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (5)

IZDAN 1 JUNA 1940

PATENTNI SPIS BR. 15675

Société des Usines Chimiques Rhône- Poulenc, Paris, Francuska.

Postupak za spravljanje derivata reda piridina, hinolina, i izohinolina.

Prijava od 6 decembra 1938.

Važi od 1 avgusta 1939.

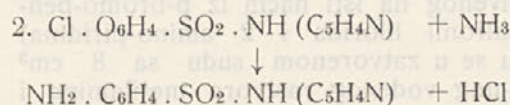
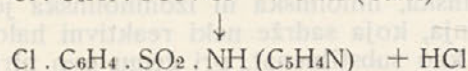
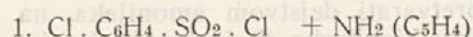
Naznačeno pravo prvenstva od 12 maja 1938 (Engleska)

Ovaj se pronalazak odnosi na dobijanje derivata p-amino-fenil-sulfamido- reda piridina, hinolina, i izohinolina.

U jednoj ranijoj patentnoj prijavi je prijavilac opisao jedan postupak za dobijanje ovih proizvoda, koji se sastoji u tome, da se pusti da na kakav amino derivat kakve heterocikličke baze kao što je piridin, hinolin i izohinolin deluje kakvo jedinjenje tipa $X \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$, u kojem X predstavlja neku grupu koja se posle kondenzovanja može lako prevesti u amino grupu. Iz toga sleduje da se jedinjenje tipa $X \cdot C_6H_4 \cdot SO_2NHR$ lako prevodi u $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2NHR$ u kojoj R predstavlja ostatak kakve heterocikličke baze.

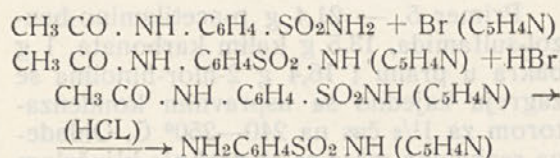
Sad je nadenno da X može biti takode i atom kakvog halogena kao što je hlor p-halogenobenzol može dakle biti kondenzovan sa kakvim amino derivatom piridina, hinolina i izohinolina, posle čega halogenski proizvod kondenzacije daje, kad se na njega dejstvuje amonijakom ili kakvim primarnim ili sekundarnim aminom, željeni p-amino-benzol-sulfamido derivat.

Niže je radi primera reakcije navedena kodenzacija p-hlor-benzol-sulfohlorida sa 2-aminopiridina i naknadno dejstvo na p-hlor- benzol- sulfamid- piridin amonijakom.



Ovaj se pronalazak takode odnosi na jednu varijantu reakcije, koja vodi ka derivatima u pitanju. Ova se varijanta sastoji u tome, da se kondenzuju benzol-sulfamidi (substituisani u para položaju, grupama koje se mogu lako prevesti u amino grupe) sa halogenskim heterocikličnim derivatima (piridin, hinolin, i izohinolin).

Među substituentima koji mogu biti prevedeni u amino derivate nalaze se grupa acetilamino, grupa nitro i halogeni. Na primer, p-acetilamino-benzol-sulfamid može biti kondenzovan sa 2-bromo-piridina. Tako dobiveni p-acetil-amino-benzol-sulfamido-piridin daje hidrolizom željeno amino jedinjenje.



Sledeći primeri, bez ikakvog ograničenja, pokazuju kako pronalazak može biti ostvaren.

Primer 1. — 16,5 g p-hlor-benzol-sulfohlorida doda se rastvoru od 7 g 2-amino-piridina u 20 cm³ piridina. Posle zagrevanja od 15 minuta na 90° doda se voda i

staloženi 2 — (p-hloro-benzol-sulfamid) — piridin se odvoji, pere i suši. Tačka topljenja 196° C. Ovaj se zatim greje u zatvorenom sudu sa 4 težinska dela koncentrisanog vodenog rastvora amonijaka, u prisustvu od prilike 1/20 težinskih delova kuprohlorida za 13 časova na 150—175° C.

Višak amonijaka se uklanja razblažavanjem sa vodom, dobija se 2 — (p-amino-benzol-sulfamido) — piridin koji može biti prečišćen kristalizovanjem iz vode.

Primer 2. — Smeša od 21,4 g p-acetilamino-benzol-sulfamida, 13 g anhidrovanog kalium karbonata, 1 g bakra u prahu i 15,8 g 2-bromo-piridina se greje 1 čas na 200 do 240°. Stopljeni proizvod se rastvori u ključaloj vodi i filtrira. Zakiseljavanjem sirćetnom kiselinom, dobija se 2 — (p-acetilamino-benzol-sulfamido) — piridin. Tačka topljenja 224°, počev od koje se dobija 2 — (p-amino-sulfamido) — piridin, alkalnom hidrolizom.

Primer 3. — 2 g 2 — (p-hlor-benzol-sulfamido) — piridina (primer 1) ili 2 g 2 — (p-bromo-benzol-sulfamido) — piridina (dobivenog na isti način iz p-bromo-benzol-sulfonil hlorida i 2 amino-piridina) greju se u zatvorenom sudu sa 8 cm³ 30%-nog vodenog rastvora metilamina i 0,1 g kuprohlorida, 12 časova na 150° C. Posle hlađenja reakciona se smeša razblažuje vodom i staloženi 2 — (p-metil-amino benzol-sulfamido) — piridin se prečišćava prekrystalizovanjem iz alkohola. Tačka topljenja 154° C.

Primer 4. — 5 g 2 — (p-hlorobenzol-sulfamido) — piridina se zagreju u zatvorenom sudu sa 20 cm³ vodenog 30%-nog rastvora dimetilamina i 0,25 g kuprohlorida 12 časova na 170° C. Posle hlađenja sadržina cevi se razblaži vodom i talog ekstrahuje hladnom razblaženom hlorovodoničnom kiselinom. Zatim se dodaje natrium acetat kiselim ekstraktu i staloženi 2 — (p-dimetilamino-benzol-sulfamido) — piridin se prekrystalizuje iz alkohola. Topi se na 218—220° C.

Primer 5. — 21,4 g p-acetilamino-benzol-sulfamida, 13,5 g kalim karbonata, 1 g bakra u prahu i 16,4 g 2-hlor-hinolina se zagreju zajedno sa uspravnim kondenzatorom za 1½ čas na 240—250° C. Ohlađena reakciona masa se ekstrahuje ključalom vodom, filtrira, i filtrat se zakiseljuje sirćetnom kiselinom, koja taloži sirovi 2 — (p-acetilamino-benzol-sulfamido) — hinolin.

Hidrolizom pri ključanju sa 160 cm³ 2N natrium hidroksida za 1 čas i zakiseljavanjem rezultujućeg rastvora sirćetnom kiselinom, dobija se 2 — (p-amino-benzol-sulfamido) — hinolin, koji posle rastvaranja

u ključaloj razblaženoj alkaliji i zakiseljavanja toplom sirćetnom kiselinom se dobija u kristalnom obliku. Tačka topljenja 193 do 195° C.

Primer 6. — Smeša od 4,6 g p-acetilamino-benzol-sulfon-metilamida, tačka topljenja 183° C, (dobiven reakcijom p-acetilaminobenzol-sulfonil-hlorida i vodenog metilamina), 3,2 g 2-brompiridina, 2,8 g kalium karbonata i 0,2 g bakra u prahu, zagreva se na 200° C za 1 čas. Stopljena se smeša ohladi i ekstrahuje 50%-nom sirćetnom kiselinom i filtrirani ekstrakt se koncentriše. Zatim se odvaja 2 — (p-acetilamino-benzol-sulfon-metilamido) — piridin. Posle kristalizacije iz razblažene sirćetne kiseline topi se na 231° C. Hidroliza pri ključanju za 1 čas sa 20 delova 2N natrium hidroksida daje zakiseljavanjem sa sirćetnom kiselinom 2 — (p-amino-benzol-sulfon-metilamido) — piridin. Posle kristalizacije iz alkohola topi se na 225° C.

Primer 7. — Smeša od 15,18 g 5-nitro-2-hlor-piridina, 21,4 g p-acetilamino-benzol-sulfamida, 13,5 g anhidrovanog kalium karbonata i 1 g bakra u prahu, zagreva se 30 minuta na 180° C. Smeša se ekstrahuje ključalom vodom i filtrira; zakiseljavanje filtrata sirćetnom kiselinom daje 5-nitro-2-p-acetilamino-benzol-sulfamido - piridin. Tačka topljenja 264° C.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za dobijanje p-amino-benzol-sulfamido-piridinskih, hinolinskih ili izohinolinskih derivata, naznačen time, što se neki benzol-sulfonski halogenid, koji kao substituenat u para položaju ima neki halogenid koji se dejstvom amonijaka može prevesti u amino grupu, pušta da deluje na neko piridinsko, hinolinsko ili izohinolinsko jedinjenje koje sadrži neki amino substituenat koji ima bar jedan atom reaktivnog vodonika, pri čemu piridinsko, hinolinsko ili izohinolinsko jedinjenje može sadržati druge substituentne.

2. Postupak za dobijanje p-aminobenzol-sulfamido-piridinskih, hinolinskih ili izohinolinskih derivata, po zahtevu 1, naznačen time, što se neki benzol-sulfamid koji je u para položaju substituisan nekom grupom koja se može prevesti u neku grupu amino, kao: grupom acilamino, koja se može hidrolizom prevesti u grupu amino, grupom nitro ili aco, koja se može pretvarati redukcijom, nekim halogenom koji se može pretvarati dejstvom amonijaka, na piridinska, hinolinska ili izohinolinska jedinjenja, koja sadrže neki reaktivni halogen, kao substituenat, pri čemu ovo piridinsko, hinolinsko ili izohinolinsko jedi-

njenje može sadržavati i druge substituent-e.

3. Postupak za dobijanje p-amino-benzol-sulfamido-piridinskih, hinolinskih ili izohinolinskih derivata, koji sadrže jednu ili više grupa acil, aril, alkil, ili aralkil, kao substituent-e u grupu amino, u kojoj je jedan acil-aril-alkil- ili aralkil-benzol sulfamid kondenzovan sa kakvim piridinskim, hinolinskim ili izohinolinskim derivatom,

koji sadrži neki reaktivni halogen, kao substituent a može da sadržava i druge substituent-e.

4. Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se proizvod kondenzacije nekog p-halogen-benzol-sulfonil-hlorida ili nekog p-halogen-benzol-sulfamida, dobivenog po zahtevu 1 ili 2 tretira primarnim ili sekundarnim aminom umesto amonijakom.

PATENTNI SPIS BR. 15684

Les Usines de Melle, Saint - Léger - 88 - Melle (Deux - Sèvres), France.

Postupak za dobijanje glicerina iz tekućina, koje ga sadrže.

Prijava od 25 februara 1938.

Važi od 1. jula 1938.

Pravo prvinstva od 17 maja 1938 (Francuska).

Poznatu je da se glicerol nalazi kao sastojak u raznim industrijskim otopinama, a naročito u masnim glicerolnim vremenima, gdje je izdvojen iz raznih industrijskih ostataka, čije prisustvo znatno otežava problem njegova odvajanja u čistom stanju. Čak i onda, ako se ovakve glicerolne tečnosti podvrgnu prethodnom čišćenju.

Ipak je bio predloženo (vidjeti broj patenta za odvajanje glicerina, bio destilacijom, ili nekim drugim postupcima).

Izdvajanje destilacijom izvodi se obično postavljanjem od glicerolnih tekućina, koje se postavlja koncentracijom na stanijsi stup. Ovaj se način najviše upotrebljava za preradu tekućina iz sapuna.

Naprotiv, ako se radi o prerađivanju glicerolnih vremenja ili ostataka alkoholnih vremenja, onda se radi upotrebljava metoda izdvajanja pomoću otapala.

Ipak, da danas ovaj postupak izvodi se kao redovno odvajanje glicerina, postavljanjem tekućine ili tekućine koja sadrži glicerol, pa se u tom slučaju tekućina upotrebljava u kombinaciji otapala, da postigne najviše čistoće glicerina. Za izvršenje ovog postupka potrebno je da glicerol, ili glicerolna tekućina, sadrži glicerol u dovoljnoj količini, da se može odvojiti od ostataka alkohola i nečistoća. U ovom predmetnom slučaju, glicerol se dobiva glicerolom u neopisanim količinama, koji se razdvajaju pomoću otapala, koji se razdvajaju pomoću destilacije.

Predmet predložene promjene je postupak, koji omogućava izdvajanje glicerina iz vrlo lak način. Glavnom se sastoji

u primjeni selektivnih otapala, kao otapala za razdvajanje, koje razdvajaju smjesu iz jednog tijela višeg alkohola prema glicerinu i iz jednog tijela, koje nije otapalo, iz jednog drugog je da postoji neki otapalo prvog tijela, koje bi, kad bi se upotrebljavalo samo, izdvajalo smjesu glicerina i nečistoća, koje ne otapala, čiji daje smjesu selektivnom.

Firma prijaviteljica je predložila da ovakve smjese predstavljaju izvorne otapala glicerina i to radi toga, jer, tako odobro otapala glicerina, jako razdvajaju nečistoće. Ovakvo dobiveni glicerol ima kvalitet, koji odgovara kvalitetu trgovačkog glicerina, pa se može lako dalje rafinirati za primenu u industriji.

Između mnogih upotrebljivih smjesa, gdje je da se radi ugodnog postupak odvajanja odobro ovaj čiji sastavi dijelovi tvore mešoviti anizotropni smjesu sa odgovarajućom tečnošću, te čiji je temperatura vreća to moguće niska, a najbolje kod 60°. Prema tome je korisno da se sa smjesu odabere razmjerni sastavi dijelova takvi, da odgovaraju razmjernu odvajanja. To je nepoželjno u slučaju, ako se u većini slučajeva upravo takvom proporcijom postavlja mešoviti selektivni smjesu.

Upotreba izdvajajućih otapala, koje je predmet predložene promjene, ima prednost i to prednost, da se izdvajajućim otapalom lakše izvrši odvajanje od ostataka, od izvornog

