

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 22 (1)

IZDAN 1 JANUARA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 13777

Dr. Ing. Prelog Vlado i „Kaštel“ tvornica kemijsko-farmaceutskih proizvoda d. d.
Zagreb, Jugoslavija.

Postupak za izradu aco-boja iz piperazina.

Prijava od 14 jula 1936.

Važi od 1 septembra 1937

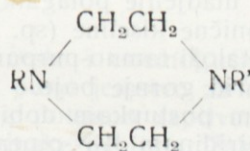
Predmet predležeceg pronalaska je postupak za izradu nekih novih aco-boja sa jedinjenjem piperazina, koje pokazuju parazitocidno, a naročito baktericidno delovanje.

Već su od ranije poznate razne grupe aco-boja sa parazitocidnim ili baktericidnim delovanjem. Poznato je, da hrizoidin pokazuje intenzivno baktericidno dejstvo. Osim toga su aco-boje sa sličnim dejstvi-
ma poznate iz 2, 6-diamino-piridina (U. S. A. P. 1,680.108, 1,680.111, DRP 515.781), zatim iz diacotiranih aminofenola i diaminobenzola sa NH_2 -grupama u meta-položaju (U.S.A.P. 1,785.327). Dalje su poznate aco-boje 2-metil-4'-jod-4-N-) γ -amino- β -oksi- α -propil (-etilamino)-acobenzol-hidrohlorid (švajcarski patent 165.653), ili razne amino-acboje, koje su na azotu supstituirane bazisnim lancima (engl. patent 409.728) ili iz diacotiranih aminobenzol-p-sulfamida i amino-benzol-di-sulfamida i diamina ili oksiamina (Ind. P. 20.547) ili aco-boje koje su slične poslednjim aco-bojama samo sa još jednom kiselim grupom na jezgru (franc. patent 788.679).

Gore navedeni primeri pokazuju mnogobrojnost takvih boja, ali pojedine ove boje deluju većinom samo na pojedine grupe parazita ili bakterija i često puta imaju neka druga loša svojstva, na pr. slabu rastvorljivost u vodi.

Postupak prema ovom pronalasku sastoji se u tome, što se izrađuje nova, dosada nepoznata, aco-boja, na inače uobičajeni način spravljanja aco-boja, iz na

azotu asimetrički supstituiranih piperazina tipa



gdje je R aromatski radikal, a R' vodonik, alkil ili drugi kakav alifatični ostatak, kao na pr. acetil i sl.

Tako je nađeno da N-aril-piperazini i njihovi na azotu ili na jezgru supstituirani derivati, koji imaju slobodni para-položaj u jezgru, lako kopuliraju i slabo kiselim rastvoru sa diaconijumnim solima i daju tako tražene aco-boje.

Primer 1. 4.59 kg hidrohlorida p-aminobenzol-sulfamida rastvara se u mešavini 5.5 lit. hlorovodonične kiseline (sp. tež. 1.19) i 20 lit. vode i uz dodatak leda diacotira sa rastvorom 1.52 kg natrium-nitrita. Dobivena reakciona mešavina nalije se u rastvor 3.56 kg N-fenil-piperazina u 1.3 kg ledene sirćetne kiseline i 10 lit. vode uz mešanje. Posle stajanja taloži se vatreno-crveni hidrohlorid 4-N-piperazil-acobenzol-sulfamida.

Analogno se dobija iz anilina i N'-acetil - N - fenil-piperazina N' - acetil - 4 - N-piperazil-acobenzol (narandžaste iglice iz alkohola t.toplj. 222°); iz p-aminobenzol-sulfamida i N-acetil-N-fenil-piperazina, N'-acetil-4-N-piperazil-acobenzol-4'-sulfamid (narandžasti prašak slabo rastvorljiv u vodi i u organskim rastvornim

sredstvima) itd., itd. Iz anilina i m-amino-fenil-piperazina nastaje amino-N-piperazil-acobenzol-hidrohlorid (tamno-smeđi kristalni prašak sa zelenim refleksom).

Dalje je nadeno, da se amino-derivati N-aril-piperazina i njihovih derivata dadu lako diacotirati i kopulirati sa poznatim komponentama, kao što su fenoli, amini, oksiamini, diamini, derivati piracola itd. i tako izraditi tražene aco-boje.

Prmer 2. 4,2 kg p-amino-fenil-piperazin trihidrohlorida rastvara se u mešavini 4.5 lit. hlorovodonične kiseline (sp. tež. 1.19), 120 lit. vode i 45 kg. leda. Uz intenzivno mešanje diacotira se kod temperatura ispod 0°C sa rastvorom 1.04 kg natrium-nitrita. Dobiveni diacorastvor može se kopulirati sa raznim komponentama na pr. dodavanjem vodenog rastvora od 2.7 kg m-fenilendiamin-hlorhidrata i smanjenjem kisele reakcije natriumacetatom. Posle ostavljanja od 12 sati i razređivanja amonijakom taloži se narandžasta baza 2,4-diamino-4'-N-piperazil-acobenzola.

3 kg ove baze rastvori se u 10 lit. 3%-ne hlorovodonične kiseline, filtrira i uz mešanje i hladjenje polagano doda 20 lit. hlorovodonične kiseline (sp. tež. 1.19). Stajanjem se taloži tamno-purpurno-crveni tetra-hidrohlorid gornje boje.

Analognim postupkom dobiva se sa 2,6-diamino-piridinom 4-N-piperazil-fenil-2',6'-diamino-piridin, njegov tetra-hlorohlorid (purpurno-crveni kristalinični prašak), koji sa malo vode daje trihidrohlorid (crni prašak sa metalnim refleksom).

Sa 1-fenil-3-metil-piracolum-5 stvara se u vodi slabo rastvorljiv 4-N-piperazil-fenil-aco-1-fenil-3-metil-piracolum-5 lotosove boje.

Sa naftolima, na pr. sa β -naftolom daje 4-N piperazil-fenil-aco- β -naftol (tamno-smeđi kristalinični prašak) ili hidrohlorid (tamno-crveni prašak rastvorljiv u vodi).

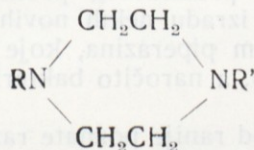
Sve ove boje deluju baktericidno. Ta-

ko na pr. hidrohlorid 4-N-piperazil-fenil-aco-2', 6,-diamino-piridina ubija u razređenju 1:1000 bac. diphtheriae za 3 minuta, bacterium coli commune za 20 minuta, bac. paratyphi za 10 minuta, streptococcus haemol. za 5 minuta, a slično delovanje pokazuju i druge boje ovoga reda. Baktericidna snaga je ispitivana pomoću metode na inficiranim krpicama batista.

Patentni zahtevi:

1.) Postupak za izradu novih aco-boja sa parazitocidnim i/ili baktericidnim delovanjem i povoljnim fizikalno-hemiskim svojstvima, naznačen time, što se aco-boje iz piperazina na azotu asimetrički supstituiranih i njihovih derivata i to u glavnom derivata sa slobodnim para-položajem, ili derivata sa primarnom aromatičnom amino-grupom.

2.) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što upotrebljeni piperazin odgovara tipu



gde je R aromatični radikal, a R' vodonik, alkil ili drugi kakav alifatični ostatak, kao na pr. acetil ili sl.

3.) Oblik izvođenja postupka, po zahtevu 1—2 naznačen time, što se N-aril-piperazini i njihovi na azotu ili na jezgru supstituisani derivati, koji imaju slobodni para-položaj u jezgru, kopuliraju u slabo kiselom rastvoru sa diaconijumnim solima.

4.) Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1—2, naznačen time, što se amino-derivati N-aril-piperazina ili njihovih derivata diazotiraju i kopuliraju sa fenolima, aminima, oksiaminima, diaminima, derivatima pirazola itd.