

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE 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.

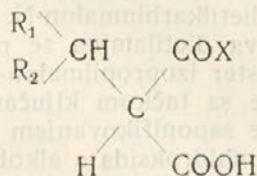
Prijava od 26 avgusta 1937.

Važi od 1 marta 1938.

Naznačeno pravo prvenstva od 26 avgusta 1936 (Nemačka).

Poznato je, da su baze bizmutne soli alfa-karbetoksi-cikloheksil-sirćetne kiseline i alfa-karbetoksi-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-kiseline tako i sek.-amil-malonester-kiseline, koje su rastvorljive u ulju. Ista iskustva su dobijena u odnosu na neutralne bizmutne soli sek.-butilmalon-kiseline kao i izopropil-alil-malonester-kiseline.

Sad je na iznenađujući način nadeno, da neutralne bizmutne soli kiseline po formuli:



pri čemu X znači grupu  $OR_3$  ili  $N(R_3)_2$  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. Naročitu pažnju zaslužuju pre svega produkti, 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 metodima 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 viševalentnom alkoholu, kao n. pr. glicerinu ili manitu. Takođe se i tretiranjem slobodnih kiselina bizmutnim oksidom ili hidroksidom dobijaju 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 propilmetilkarbin-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 mučenjem sa benzolom oslobađa od malo nepromenjenog dietilestera i zatim se prezasićuje hlorovodoničnom kiselinom. Monoestiler propilmetilkarbin-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 propilmetilkarbin-malonetil-ester-kiseline se rastvara u 600 zapreminskih 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 produkt 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-etil-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-karbinmalon-kiseline polusaponifikacijom dobijaju odgovarajuće esterske kiseline (obe bezbojna ulja) i odatle neutralne bizmutne soli izopropil- odnosno dietilkarbinmalon-etilester-kiseline. Obe soli predstavljaju viskozna ulja i imaju sadržinu bizmuta od 28,6%, odnosno 25,7%.

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

Ka hladenom rastvoru od 282 težinska dela monoetil-estera sek.-butilmalon-kiseline u 750 zapreminskih delova natrijeve lužine (8% -ne) pušta se da uz dobro mešanje dotiče 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.-butilmalonetilester-kiseline od 27,1% sadržine bizmuta. Po svojim osobinama se izjednačava sa prethodno pomenutim bizmutnim solima.

Primer 3. — Dejstvom lužine spravljene iz 17 težinskih delova jetkog alkalija i 500 zapreminskih delova alkohola na 163 težinska dela dietilestera 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 rastrljanog 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-etilesterske kiseline kao gusto, žilavo tečno ulje. Ima sadržinu bizmuta od 22,3%.

Primer 4. — 230 težinskih delova di-

etilestera metilpropil-malon-kiseline se zagreva pod pritiskom na 130° sa 110 težinskih delova dietilamina za vreme od više časova. Iz reakcione mešavine izdestilisana frakcija etilestera (tačka ključanja (Kp) 110—114°) metilpropilkarbin-malon-N, N-dietilamid-kiseline se saponifikuje sa alkoholnom kalijevom lužinom, koja sadrži 56 težinskih delova kalium 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 zapreminskih delova n/1 natrijeve lužine i ovome se postupno uz živo mešanje dodaje glicerinasti 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 produkt 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 iskorišćenju od 244 težinska dela. So se rastvara veoma lako u organskim rastvornim sredstvima i u masnim uljima. Sadržina bizmuta iznosi 23,4%.

Polazeći od dietilestera dietilkarbinmalon-kiseline se na sličan način preko etilestera dietilkarbinmalon-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 dietilestera dietilkarbinmalon-N, N-dietilžinskih delova dietilamina se prema primeru 4 etilester izopropilmalon-N,N-dietilamid-kiseline sa tačkom ključanja 107—110° i odatle saponifikovanjem sa jednim molom kaliumhidroksida u alkoholnom rastvoru dobija kaliumova so i iz ove po isparavanju alkohola i rastvaranju u vodi dobija se zakišeljavanjem izopropil-malon-N,N-dietilamid kiseline u uljastom obliku. Po primanju u eteru, sušenju eternog rastvora, i izdvajanju etera destilisanjem stvrđnjava se kristalno po kratkom stajanju (tačka topljenja 70—71°).

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



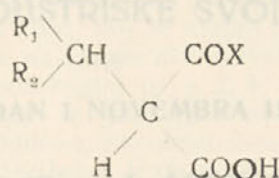
se vrši kao u primeru 4. Dobija se neutralna bizmutna so izopropilmalon-N,N-dietilamid-kiseline kao malo žuto obojeno, viskozno ulje. Ima sadržinu bizmuta od 25,8%.

Na isti se način iz etilestera sek.-butilmalon-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:

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 metodima prevode u ove soli.

Dopunski patent iz osnovni patent broj 13980

Prijava od 4 oktobra 1937.

Važi od 1 maja 1938.

Naznačeno pravo prevodstva od 28 oktobra 1936 (Nemačka).

Najduže vreme trajanja do 30 novembra 1952.

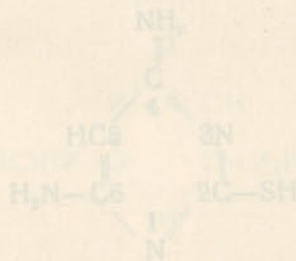
Predmet patenta br. 13980 jeste postupak za izradu kondenzacionih produkata, koji se sastoji u tome, što se 2, 4-diaminopirimidini, koji su još supstituisani sa dva daljnja proizvoljna jednovalentna ostatka, kondenzuju sa niskomolekularnim alifatičnim aldehidima, naročito formaldehidom, odn. sredstvima, koja odvajaju aldehyd.

Sada je pronađeno, da se mogu sa istim uspehom upotrebiti za izradu kondenzacionih produkata sa aldehidima takvi aminopirimidini, koji u proizvodnom drugom položaju sadrže najmanje dve amino-grupe. Sprovodenje kondenzacije usko je vezano na postupak prema osnovnom patentu. Na taj način dobiveni novi kondenzacioni produkti pokazuju uveljavnu iste dobre osobine, kao što imaju produkti, izrađeni prema osnovnom patentu.

U literaturi opisan je kondenzacioni produktat iz 2, 6-diamino-5-benzilamino-4-oksipirimidina i benzaldehida (Belstein, Handbuch der organischen Chemie, XXV (1936), str. 495). Od ovog kristalnog teškog principijelno se razlikuju predloženi produkti izrađeni pomoću niskomolekularnih alifatičnih aldehida, usled svojih smolastih karaktera.

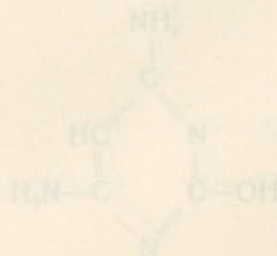
### Primer 1.

15 delova 2-merkapto-4, 6-diaminopirimidina sa formalinom



mešaju se sa nešto vode u tanku kati i po dodatku 60 delova 30%-nog rastvora, formaldehida na dodatak oko 3—5 delova piridina zagrevaju se do nastojanja rastvaranja. Zastoj sa vodom oddestiluje i zaostala smola se još zagreva isto vreme na temperaturama nešto iznad 100°. Na taj način dobiva se tvrda i prema vodi vrlo postojana smola.

Sličan produktat dobiva se primenom 2-oks-4, 6-diaminopirimidina, sa formulom:



Umesto 60 delova 30%-nog rastvora, formaldehida mogu se dobiti 15 delova re-formaldehida u obliku praška.

