

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (5)

IZDAN 1 JULA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 14110

Kaštel tvornica hemijsko-farmaceutskih proizvoda d. d., Zagreb, Jugoslavija.

Postupak za izradu derivata trifenilmetana, koji su u svakom benzolskom jezgru supstituisani sa dva hidroksila stojeća u orto položaju jedan prema drugom i koji su u hidroksilima delimično eterifikovani.

Prijava od 13 februara 1937.

Važi od 1 marta 1938.

Naznačeno pravo pivenstva od 4 marta 1936 (Madarska)

Izrada polioksi derivata trifenilmetana predstavljala je predmet mnogobrojnih ispitivanja i nije se uspelo, da se ta jedinjenja dobiju u čistom, kristalisanom stanju. Naročito derivati heksaoksitriphenilmetana, koji u svakom benzolskom jezgru imaju dve u orto položaju jedna spram druge stojeće, delimično eterifikovane hidroksilne grupe, bile su nepoznate do sada. Naši opiti doveli su do iznenadujućih rezultata, da derivati trifenilmetana, koji u svakom benzolskom jezgru imaju dve u orto položaju jedna spram druge stojeće, delimično eterifikovane hidroksilne grupe, imaju uglavnom dobra kristalizaciona svojstva, tako, da se mogu dobiti u čistom, kristalnom obliku.

Derivati trifenilmetana, koji u svakom benzolskom jezgru imaju dve u orto položaju uzajamno stojeće hidroksile delimično eterifikovane ili eventualno u benzolskom jezgru imaju još i alkile ili sulfo grupe, zatim njihovi derivati hinoidne strukture, koji imaju dva vodonična atoma manje, kao i adicione jedinjenja posljednjih, izrađuju se prema ovom pronalasku na taj način, što se, primenjujući poznate kondenzacione metode za izradu derivata trifenilmetana, biraju takve ishodne materije, koje u svojim benzolskim jezgrima imaju dve u orto položaju uzajamno stojeće hidroksilne grupe, koje mogu biti i eterifikovane i što se obraća pažnja na to, da se u kome bilo od tri

potrebna benzolska jezgra nalazi najmanje jedna slobodna fenolska hidroksilna grupa i u kome bilo benzolskom jezgru najmanje jedna alkoksi grupa, pri čemu u benzolskim jezgrima alkilne ili sulfo grupe, mogu da su supstituisane. Pomenuti derivati mogu se izradivati i ako se pođe od derivata trifenilmetana, koji u benzolskim jezgrima imaju dva u orto položaju uzajamno stojeća hidroksila, odn. alkoksila i eventualno imaju već i druge atomske grupe, koje ne utiču na proizvode postupka, u kom se slučaju prema potrebi uvodi eventualno odsutna alkoksil grupa, pomoću alkiliranja slobodnog fenolskog hidroksila, ili se jedna alkoksil grupa prevodi u eventualno odsutni hidroksil, odn. u radikal hinoidnog kiseonika, ili se atomska grupa koja nije bitna za proizvode ovog postupka, odstrani iz jezgra.

Prema ovom postupku, mogu se dobiti direktno ili derivati trifenilmetana sa hinoidnom strukturom, ili odgovarajući leuko-derivati, zavisno od metode upotrebljene za sintezu. Često se stvaraju leuko i hinoidni derivati uporedno. Ako se kao krajnji proizvod želj hinoidni derivat, onda se probitačno može raditi tako, da se prvo izradi leuko-jedinjenje, i isto-probitačno izdvojeno u čistom stanju- posle podvrgne oksidaciji. Kao takva oksidaciona sredstva pogodni su naročito nitriti, preimućstveno organski nitriti, kao na pr. amilnitrit. Za oksidaciju leuko jedinjenja,

koja imaju mnogo slobodnih fenolnih hidroksoila, pokazali su se kao naročito pogodni organski peroksidi. Ako se oksidiše ili sa organskim nitritima, ili sa organskim peroksidima, pokazao se kao naročito pogodan kao rastvorno sredstvo sirćetni ester, ili slični esteri. Za izdvajanje hinoidskih derivata, iz reakcione mešavine, pokazala su se kao vrlo pogodna adicijona jedinjenja sa haloidnim kiselinama.

Dobro je da se za sintezu kao jedna od ishodnih materija upotrebi protokatehualdehid ili njegov mono- ili dialkileter, pri čemu benzolsko jezgro aldehida, kao i brencatehina, može da je supstuisano i sa alkilnim ili sulfo-grupama. Proizvod ovog postupka može se izraditi i iz ishodnih materija, u kojima je ugljenični atom, koji je određen da stvara metanski ugljenik u derivatu trifenilmetana već vezan na dva benzolska jezgra supstuisana sa dva u orto položaju uzajamno stojeća hidroksila, odn. alkoksila. Takvu materiju pretstavlja na pr. alkil-etar 3, 4, 3', 4'-tetraoksibenzolhidrola. U tom slučaju je druga ishodna materija brencatehin, odn. koji bilo alkiletar istog.

Derivati trifenilmetana, koji se izrađuju, mogu biti snabdeveni metanskim ugljenikom, na pr. i od polihalogenjskih metanskih derivata, kao što su jodoform, ugljenični tetrabromid itd.

Pri sintetičkoj izradi proizvoda ovog postupka, mogu se uopšte uzevši upotrebljavati kisela kondenzaciona sredstva kao na pr. konc. sumporna kiselina razredena alkoholom ili ledenim sirćetom ili koncentrisana hlorovodonična kiselina pomešana sa alkoholom ili ledenim sirćetom ili (vodena) koncentrisana hlorovodonična kiselina. Mogu se upotrebiti i soli koje odstranjuju vodu, kao cinkov hlorid, ili i druge materije. Ali takva kondenzaciona sredstva nisu potrebna u svakom slučaju. Na pr. pri upotrebi polihalogenjskih derivata metana, kao jodoforma, nepotrebna su naročita kondenzaciona sredstva. Tetraalkoksi benzilska kiselina kondenzuje se takođe bez kondenzacionih sredstva sa brencatehinom, ili sa monoalkilnim brencatehinskim eterima u derivate trifenilmetana.

Ako se polazi od gotovih derivata trifenilmetana, onda može taj derivat trifenilmetana da već sadrži u svakom benzolskom jezgru u orto položaju uzajamno stojeće hidroksilne grupe, u kom se slučaju alkilna grupa uvodi u fenolni hidroksil pomoću alkiliranja. U tom slučaju probitačno je, da se hidroksilna grupa, čije se alkiliranje ne želi, zaštite na neki na-

čin od istog, na pr. pomoću aciliranja. Ali se može početi i od takvih derivata trifenilmetana, koji već sadrže pored atomskih grupa karakterističnih za ovaj postupak i druge atomske grupe. Ta druga grupa može biti na pr. jedan bromni atom supstuisan u jezgru, koji se može odstraniti pomoću katalitičnog hidriranja. Može se početi i sa takvim derivatima trifenilmetana, koji u svakom jezgru sadrže dve u orto položaju uzajamno stojeće alkoksil grupe, u kom se slučaju odsutna hidroksilna grupa, može uvesti pomoću zamene jednog alkoksila. Na pr. zamenjuje se jedna metoksilna grupa 3, 3', 3'', 4, 4', 4''-heksa-metoksi-trifenilmetana sa jednim hidroksilom, ili u slučaju da se želi stvaranje hinoidnog proizvoda, zamenjuje se sa hinoidno kiseoničnim radikalom. Takva preobraćanja mogu se vršiti sa fosforinim pentahloridom ili pomoću oksidisanja jedne metilne grupe, probitačno sa hromnom kiselinom.

Proizvodi ovog postupka, koji imaju hinoidnu strukturu, imaju naklonost za stvaranje adicijonih derivata. Na pr. sa kiselinama, bazama mnogobrojnim metalnim solima, bisulfitima, materijama koje sadrže hidroksil, mogu stvarati adicijona jedinjenja, iz kojih se lako može regenerisati proizvod koji ima hinoidnu strukturu.

Proizvodi ovog postupka su delimično važni međuproizvodi za izradu proizvoda u industriji katranskih boja i u medicini; delimično sami imaju cenjene osobine, upotrebljive u medicini. Oni dejstvuju antiseptično i dejstvuju naročito na izvesne oblike tuberkuloze.

Primeri:

1) 44 gr brencatehina i 30 gr vanilina rastvori se u 30 cm³ apsolutnog alkohola i tome se uz hladenje i mućkanje doda rastvor od 44 gr koncentrisane sumporne kiseline u 30 cm³ aps. alkohola, vodeći računa da temperatura ne prede 15° C. Posle stajanja od 2 1/2 časa, sipa se u oko 250 cm³ vode. Zatim se dobro sa etrom izmućka i eterni sloj se ispere prvo sa vodom a zatim sa 10% -nim rastvorom natrijevog bisulfita. Posle odstranjivanja etra destilacijom, ekstrahuje se ostatak sa 15% -nim rastvorom natrijevog bisulfita. Stvoreni 3, 3', 4, 4', 4''-pentaoksi-3''-metoksi-trifenilmetan, koji kristališe u finim zrcima, ocedi se, ispere sa vodom i suši. Količina dobivene materije ima težinu 35—45 gr, a ista se topi na 195—198° C. Jedinjenje se može prekrystalisati iz vruće vode.

2) 7 gr protokatehualdehida i 12,4 gr

guajakola rastvori se u 15 cm³ aps. alkohola i rashladeni rastvor zasićuje se u toku od više časova sa gasovitom hlorovodoničnom kiselinom. Posle stajanja preliva se to preko 80 gr leda i dodaje se uz hlađenje i mućkanje toliko 40% -ne natrijeve lužine, da sa kongo crvenim daje samo slabu kiselu reakciju. Posle dodavanja malo cinkovog praha, kuva se sa povratnom hladnjačom. Zatim se svetlo žuti rastvor ekstrahuje sa sirćetnim esterom. Posle odstranjivanja sirćetnog estera destilacijom, prekrystalise se ostatak iz oko 30 cm³ aps. etra. Dobiveni 3, 4, 4', 4''-tetraoksi-3', 3''-dimetoksi-trifenilmetan, kristališe u ujednačenim bezbojnim zrcima, sa tač. topljenja pri 197° C.

3) 15 gr vanilina i 25 gr guajakola rastvori se u 15 cm³ aps. alkohola i tome se uz hlađenje i mućkanje doda rastvor od 16 cm³ konc. sumporne kiseline u 15 cm³ aps. alkohola. Posle stajanja od 13—16 časova sipa se u vodu i staloženi proizvod se još više puta ispira sa umereno toplom vodom. Zatim se rastvara u vrućem hloroformu iz koga se po rashladivanju taloži 3, 3', 3''-trimetoksi-4, 4', 4'', -trioksi-trifenilmetan u slabo obojenim kristalima, tač. topljenja 128—130° C. Iskorišćenje 25—33 gr. Proizvod kristališe iz rastvornih sredstava za kristale.

4) Postupa se kao u primeru 3, sa tom razlikom, što se kondenzacija ne vrši u alkoholnom rastvoru, nego u rastvoru ledenog sirćeta. Dobiva se proizvod opisan u prethodnom primeru.

5) 6, 9 gr 2-oksi-3-metoksitoluola i 3,8 gr vanilina, rastvori se u 7,5 cm³ aps. alkohola. Toj rashladenoj mešavini uz hlađenje i mešanje dodaje se 4 cm³ konc. sumporne kiseline i posle stajanja od 2 časa preliva se preko leda. Staloženi sirovi proizvod ocedi se, ispira sa vodom i zatim se rastvara u malo alkohola, odbojava se natrijevim bisulfitom i ponova preliva po ledu. Staloženi proizvod suši se i rastvara se u 25-to strukoj količini benzola. Posle rashladivanja taloži se 3, 3', 3''-trimetoksi-4, 4', 4''-trioksi-5, 5'-dimetil-trifenilmetan u bezbojnim kristalima, tač. topljenja na oko 155° C. Iskorišćenje 80—90% od teorijskog iskorišćenja.

6) Iz 8,3 gr 1-propil-2-oksi-3-metoksi-benzola i 3,8 gr vanilina dobiva se prema načinu rada navedenom u prethodnom primeru 3, 3', 3''-trimetoksi-4, 4', 4''-trioksi-5,5'-dipropil-trifenilmetan. Mesto prekrystalizovanja iz benzoja vrši se probitačnije prekrystalisanje iz razrednog alkohola. Proizvod se topi na 135—138°. Iskorišćenje iznosi 70—80% od teorijskog.

7) 5 delova guajakola i 5 delova kalcijeve soli 3-metoksi-4-oksi-5-sulfobenzaldehida razmeša se u 10 delova 30—35% -ne aps. alkoholne hlorovodonične kiseline. Posle stajanja od oko 2 dana razredi se sa oko 40 delova vode i ekstrahuje se eventualno nepromenjeni guajakol pomoću etra. Vodeni sloj se alkališe sa amonijakom. Kalcijeva so 3, 3', 3''-trimetoksi-4, 4', 4''-trioksi-trifenilmetan-5-sulfonske kiseline taloži se. Posle izvesnog stajanja ista se proceduje i može se prekrystalisati iz vode. Iskorišćenje 50—60% od teorijskog.

8) 16,6 gr 3-etoksi-4-benzaldehida i 25 gr guajakola rastvara se u 30 cm³ aps. alkohola i tome se dodaje uz hlađenje i mućkanje 16 cm³ konc. sumporne kiseline. Ostavlja se da stoji 1½ čas. Izdvajanje proizvoda može se vršiti na način opisan u primeru 5. Tako dobiveni 3, 3'-dimetoksi-3''-etoksi-4, 4', 4''-trioksi-trifenilmetan, kristališe lako iz hloroforma. Tačka toplj. na oko 130°.

9) 24 gr 3-metoksi-4-oksi-toluola i 15 gr vanilina rastvori se u 40 cm³ aps. alkohola i tome se dodaje uz hlađenje 20 cm³ konc. sumporne kiseline. Posle 24 časa preliva se preko leda. Talog se ocedi i u suvom stanju ekstrahuje sa petrolerom. Nerastvorljivi ostatak prekrystalise se iz 500 cm³ benzola. Dobiva se 2, 2', 4''-trioksi-3, 3', 3''-trimetoksi-5, 5'-dmetil-trifenilmetan, tač. toplj. na 222—226°. Za svrhu eventualnog prečišćavanja, može se prekrystalisati iz ledenog sirćeta ili iz vodom razrednog acetona.

10) 16 gr 3, 3', 4, 4'-tetrametoksi-benzhidrola i 6 gr guajakola rastvori se u 120 cm³ aps. alkohola koji sadrži 15% gasovite hlorovodonične kiseline i kuva se sa povratnom hladnjačom. Posle 20 minuta dodaje se 9 gr sveže topljenog cinkovog hlorida i produžuje se kuvanje još 3 časa. Po rashladivanju dodaje se voda do zamučivanja i dobro se ekstrahuje sa etrom. Eterni sloj suši se sa natrijevim sulfatom i zatim otpari. Kristalni ostatak razmeša se sa malo alkohola i posle stajanja preko noći ocedi se. U svrhu eventualnog daljnjeg prečišćavanja može se prekrystalisati iz alkohola. Dobiveni 3, 3', 4, 4', 4''-pentametoksi-3'-oksi-trifenilmetan topi se na 157—158°. Metiliran sa dimetil-sulfatom daje 3, 3', 3'', 4, 4', 4''-heksametoksi-trifenilmetan (tač. toplj. 141°).

11) 5 delova guajakola i 3 dela vanilina rastvori se u 20 delova sirćetnog estera koji sadrži 11% gasovite hlorovodonične kiseline i tome se doda 3,6 gr amilnitrita. Zatim se zasićuje sa gasovitom hlorovodoničnom kiselinom. Posle stanja od

16—30 časova, taloži se 3, 3', 3''-trime-toksi-4, 4', dioksi, fukson-hlorhidrat u tamnim, metalnosjajnim hidratima. Iskorišćenje iznosi 55—70% teorijskog. Tačka raspadanja hlorhidrata nalazi se na oko 218°. Proizvod se rastvara u vodi koja sadrži alkohol obojen zagasito crven, koja boja po dodatku alkalija prelazi u ljubičasto.

12.) 15 gr piperonala i 25 gr guajakola meša se u toku od 14 časova sa 100 cm³ (vodene) koncentrisane hlorovodične kiseline. Posle prolaznog rastvaranja, taloži se (docnije) kondenzacioni proizvod. Hlorovodična kiselina se dekantira, ostatak se ispira sa vodom i u svrhu odstranjanja, eventualno nepromenjenog guajakola, destiluje sa vodenom parom. Ostatak se rastvori u 90 cm³ sirćetnog estera. Po sušenju rastvora sa natrijevim sulfatom, dodaje se 12 cm³ amilnitrita i 30 cm³ sirćetnog estera koji sadrži 11,5% gasovite hlorovodične kiseline. Hloralhidrat 3, 3', -dimetoksi-3'', 4''-metilendioksi -4''-oksifuksona počinje uskoro da kristališe. Posle stajanja od 10—20 časova ocedi se. Dobiva se 30 gr proizvoda sa sličnim osobinama bojenja, koje ima proizvod iz prethodnog primera. Tačka raspadanja hloralhidrata leži na oko 162°.

13.) 5 gr guajakola i 2,8 gr. protokatehualdehid rastvori se u 20 cm³ sirćetnog estera, koji sadrži 11% gasovite hlorovodične kiseline i tome se doda 7,5 gr benzoilperoksida (aktivna sadržina kiseonika 5,2%). Zatim se zasicuje uz mešanje i hlađenje sa gasovitom hlorovodičnom kiselinom. Benzoilperoksid rastvara se posle dužeg vremena. Zatim se razredi sa 60 cm³ sirćetnog estera. Posle stajanja taloži se m-dimetoksi-m-oksi-p-dioksi-fukson kao hlorhidrat u tamnim, metalnosjajnim kristalima. Tačka raspadanja leži na oko 180°. Proizvod se rastvara u razređenom alkoholu obojavajući rastvor zatvoreno crveno, koja boja po dodatku alkalija prelazi u plavo. Sa aluminijskim hidroksidom, cinkovim oksidom, olovim acetatom itd. daje zatvoreno plave soli.

14.) 50 gr 3, 3', 4, 4', 4''-pentaoksi-3''-metoksi-trifenilmetana i 35 gr benzoilperoksida rastvori se u 300 cm³ sirćetnog estera i zasicuje se sa gasovitom hlorovodičnom kiselinom uz hlađenje sa ledom. Po stajanju od 2 časa otpari se u vakumu do konzistencije sirupa i ostatak se mučka, pre no što je nastupila kristalizacija, sa 80 cm³ 20%-nog rastvora natrijevog bisulfita u toku od pola časa. Po dodatku etra odvaja se bisulfitni sloj. Eterni sloj ekstrahuje se dvaput sa 30 cm³ i dvaput sa po 15 cm³ 20%-nog rastvora natrijevog bisul-

fita. Združenim bisulfitnim rastvorima do da se oko 50 cm³ konc. hlorovodične kiseline. Posle stajanja od najmanje 12 časova, filtrira se staloženi hlorhidrat m-metoksi-m-dioksi-p-dioksi-fuksona, ispira se sa malo 10%-ne hlorovodične kiseline i suši u vakumu. Sirovo iskorišćenje iznosi 22—26 gr. Za prekrystalisanje može se upotrebiti vruć aceton, kome se do zamučivanja dodaje hlorugljenik. Posle nekoliko dana taloži se hloralhidrat u tamnim metalnim kristalima, koji imaju tačku raspadanja na oko 160—170°. U alkoholnoj vodi rastvara se proizvod obojavajući je zatvoreno crveno, koja boja po dodatku alkalija prelazi u plavo. Alkalni rastvori lako se oksiduju na vazduhu.

15.) 50 gr 3, 3', 4, 4', 4''-pentaoksi-3''-metoksi-trifenilmetana i 35 gr benzoilperoksida rastvori se u 250 gr sirćetnog estera i zasicuje se sa gasovitim hlorovodnikom uz hlađenje sa ledom. Posle stajanja od 20 časova ukuva se u vakumu i ostatku se dodaje malo sirćetnog etra koji sadrži 12% hlorovodične kiseline. Posle stajanja nastupa polagana kristalizacija. Ocedeni kristali mučkaju se sa 10%-nim rastvorom natrijevog acetata i mnogo sirćetnog etra. Sloj sirćetnog etra se odvaja i otpari. Ostatak se rastvori u malo aps. alkohola i rastvoru se doda u suvišku dietilamin. Po dodatku suvog etra taloži se sa dietilaminom stvoreno adiciojno jedinjenje tetraoksi-monometoksi-fuksona u zatvoreno plavim kristalima. To adiciojno jedinjenje lako je rastvorljivo u vodi.

16.) Postupa se kao u primeru 14, ali se po kristalisanju iz acetona hloralhidrat digerira na vodenom kupatilu uz mešanje sa 100 cm³ vode i 30 cm³ 20%-nog rastvora natrijevog acetata. Staloženi slobodni fukson rastvorj se u sirćetnom esteri i odvojeni sloj sirćetnog etra suši se sa natrijevim sulfatom, ukuva na oko 70 cm³ i tome se još dok je u vrućem stanju doda 45 cm³ hloroforma. Posle stajanja kristališe mono-metoksi-tetraoksi-fukson u tamnim kristalima. Isti se topi na oko 119° uz raspadanje. Slobodni fukson rastvara se lako u alkoholu, acetonu, sirćetnom esteri, etru, dok se teško rastvara u benzolu, hloroformu i hlorugljeniku.

17.) 32 gr benzoilperoksida rastvori se u 400 gr sirćetnog estera i tome se doda 44 gr 3, 3'-dimetoksi-3'', 4, 4', 4''-tetraoksi-trifenilmetan. Zatim se uz hlađenje ledom, zasicuje sa hlorovodičnom kiselinom i ostavlja da stoji više dana, uz često mućkanje. Hlorhidrat-m-oksi-m-dimetoksi-p-dioksi-fuksona kristališe u metalnosjajnim kristalima. Iskorišćenje 25—30

gr. Proizvod je identičan sa onim opisanim u primeru 13.

Fukson se može izolovati ne samo kao hlorhidrat, nego i kao slobodna baza. U tu svrhu se iz mešavine staloženi hlorhidrat digerira sa vodenim rastvorom natrijevog acetata, ocedi, ispere vodom i suši. Kristalni fukson topi se na oko 230° i raspada se na oko 250°, razvijajući gas. U svojim odnosima rastvorljivosti i u pogledu bojnih reakcija, ima taj fukson veliku sličnost sa mono-metoksi-tetra-oksi-fuksonom, opisanim u predašnjim primerima.

18.) 22 dela 3,3', 3''-trimetoksi-4, 4', 4''-trioksi-trifenilmetana suspenduje se u 45 delova sirćetnog etra, tome se doda 14 delova sirćetnog estera, koji sadrži 16% gasovite hlorovodonične kiseline i tome se posle dodaje u kapljama na 15—20° 8,9 delova odprilike 75%-nog amilnitrata. Posle dvočasovnog stajanja, taloži se trimetoksi-dioksi-fukson kao hlorhidrat u metalnosjajnim kristalima. Iskorišćenje je blizu teorijskom. Proizvod je identičan sa onim opisanim u primeru 11.

Iz hlorhidrata može se slobodni fukson na sličan način izraditi onom opisanim u prethodnom primeru. Slobodni fukson ima tačku raspadanja na 250—251°. Iz mnogo toplog hloroforma može se pre-kristalisati, pri čemu se dobivaju zatvoreno plavi, metalnosjajni, podjednaki kristali sa hloroformom u kristalima.

19.) 100 gr 3, 3', 3''-trimetoksi-4, 4', 4''-trioksi-trifenilmetana rastvori se u 800 cm³ aps. alkohola i tome se doda 40 cm³ amilnitrata, a zatim 50 cm³ aps. alkohola, koji sadrži 30%-gasovite hlorovodonične kiseline. Posle viščasovnog stajanja, zagreva se kratko vreme. Kristali staloženi po rashladi vanju, digeriraju se uz mešanje sa 1½ l. 10%-nog rastvora natrijevog acetata, talog se ocedi i ispere vodom. Talog se zagreva sa 75 gr 40%-nog rastvora natrijevog bisulfita i 120 cm³ vode, na vodenom kupatilu pri 80°, dok se ne rastvori. Iz toplo filtriranog rastvora, taloži se na natrijevim bisulfitom stvoreno adicijono jedinjenje trimetoksi-dioksi-fuksona u bezbojnim, ili jedva obojenim, sjajnim (kristalima) ljuskama. Iskorišćenje 75—90 gr. Ovo adicijono jedinjenje rastvara se umereno u hladnoj vodi, rastvor se sa kiselinom obojava zatvoreno crveno, a sa alkalijama zatvoreno ljubičasto. Iz vodenog rastvora bisulfitnog jedinjenja, taloži se po dodatku suviše hlorovodonične kiseline, posle kratkog vremena, hlorhidrat fuksona u vidu kristalne kaše.

Na isti način može se dobiti i adicijono jedinjenje stvoreno sa natrijevim bi-

sulfitom dimetoksi-trioksi-fuksona, opisano u primeru 17. Odnosi rastvorljivosti ovog adicijonog jedinjenja slični su onima napred opisanim. Isto tako se može izraditi adicijono jedinjenje monometoksi-tetraoksi-fuksona, ali se mora voditi računa, da je ovo adicijono jedinjenje prilično lako rastvorljivo i u hladnoj vodi.

20.) Postupa se kao u prethodnom primeru sa tom razlikom, što se po digriranju sa natrijevim acetatom, jedan deo ocedenog proizvoda rastvori u 10 delova aps. alkohola i tome se doda 1 deo 70%-nog vodenog jodovodonika. Po dužem stajanju kristališe jodhidrat trimetoksi-dioksi-fuksona. Tačka raspadanja na oko 215°.

21.) 10 delova 3, 3', 3'', 4, 4', 4''-heksametoksi-trifenilmetana (Zentralblatt god. 1935, sv. II., str. 3650) rastvori se u 50 delova ledenog sirćeta i tome se doda u obrocima jedan rastvor od 6 delova anhidrida hromne kiseline u 60 delova 50%-ne sirćetne kiseline. Nastupa zagrevanje. Posle kratkog stajanja potrošena je hromna kiselina. Zatim se razredi sa vodom, ekstrahuje dobro sa etrom i otpari etar. Ostatak se rastvori u malo sirćetnog etra i tome se doda sirćetni ester zasičen gasovitom hlorovodoničnom kiselinom. Hlorhidrat 3, 3', 3'', 4, 4'-pentametoksi-fuksona kristališe kao zatvoreno crveno obojena kaša. Tačka raspadanja nalazi se na oko 115—120°. Ako se razmeša vodom, po dodatku natrijevog bikarbonata dobiva se slobodni fukson, koji rastvorom u sirćetnom etru, po dodatku petroletra, kristališe u jedva obojenim zrcima. Tačka topljenja na 140°. Pentametoksi-fukson daje sa neorganskim kiselinama zatvorenu crvenu boju, koja se gubi po dodatku alkalija.

22.) Postupa se kao i u prethodnom primeru sa tom razlikom, što se staloženi hlorhidrat pentametoksi-fuksona u alkalnom rastvoru hidrira sa vodonikom uz upotrebu paladium-košanog uglja. Upijanje vodonika prestaje, kad se upije teorijski izračunata količina. Po otparavanju filtriranog rastvora, ostaje 3, 3', 3'', 4, 4'-pentametoksi-4''-oksi-trifenilmetan u kristalnom stanju. U svrhu eventualnog daljeg prečišćavanja, može se isti pre-kristalisati iz alkohola. Tačka topljenja 140°.

Isti proizvod može se dobiti, ako se izvrši kondenzacija vanilina sa veratrolom.

23.) 10 delova 3, 3', 3'', 4, 4'-pentametoksi-4''-oksi-trifenilmetana i 6 delova amilnitrata u sirćetnom esteri, koji sadrži hlorovodoničnu kiselinu daju, prema načinu rada u primeru 18, pentametoksi-fuk-

son-hlorhidrat, koji je opisan u primeru 21.

24.) 3 dela 3, 3', 3''-tuimetoksi-4, 4'-dioksi-5-brom-fukson-hlorhidrat (koji se dobiva pomoću kondenzacije 5-brom-vanilina i guajakola u prisustvu amilnitrita, tačka raspadanja hlorhidrata na oko 186°) rastvori se u 160 delova aps. alkohola uz upotrebu paladijum-koštanog uglja kao katalizatora i hidrira se sa vodonikom. Po prestanku upijanja vodonika, otpari se filtrirani rastvor. Ostatak se prekrystalise iz hloroforma ili benzola. Dobiva se u primeru 3 opisani 3, 3' 3''-trimetoksi-4, 4'-4''-trioksi-trifenilmetan.

25.) 1 deo jodoforma i 1,2 dela guajakola zagreva se na 105—115° u toku od 40—60 časova do praktičnog prestanka razvijanja jodmetila. Zatim se odparljivi delovi reakcije mešavine oddestilisu na vodenom kupatilu pod pritiskom od oko 1 mm. Ostatak se rastvori u natrijevom karbonatu i filtrat se zakiseli sa sirćetnom kiselinom. Talog se ekstrahira nekoliko puta sa 10% -nim rastvorom natrijevog bisulfita. U združene bisulfidne rastvore dodaje se hlorovodonična kiselina i po odstranjivanju sumporaste kiseline kuvanjem, otupljuje se suvišna hlorovodonična kiselina sa natrijevom acetatom. Zatim se ekstrahuje više puta sa sirćetnim esterom i sirćetni estar ukua. Po uvođenju gasovite hlorovodonične kiseline, taloži se posle višednevnog stajanja 3, 3', 3''-trimetoksi-4, 4'-dioksi-fukson- kao hlorhidrat u metalno sjajnim kristalima, praćen sa manje fuksona, koji sadrže metoksil. Rastvor tih kristala u metilalkoholu sprovodi se kroz apsorpcionu cev napunjenu sa Brokmanovim aluminijevim oksidom. Pomoću eluiranja sa metilnim alkoholom ili vodom prolazi 3, 3', 3''-trimetoksi-4,4'-dioksi-fukson.

U ovim opisima i u zahtevima treba u fenolnim hidroksilima supstituisane alkile i alkilene, na pr. metilen smatrati vezanim na dva vicinalna fenolna hidroksila.

Patentni zahtevi:

1.) Postupak za izradu derivata trifenilmetana, koji imaju u svakom benzolskom jezgru dva u orto-položaju uzajamno stojeća hidroksila i koji su u hidroksilima delimično eterifikovani, a u benzolskom jezgru sadrže eventualno još alkile ili sulfo-grupe, kao i za izradu njihovih, za dva vodonična atoma siromašnijih derivata sa hinoidnom strukturom, kao i adicijonih proizvoda, naznačen time, što se uz upotrebu poznatih kondenzacionih me-

toda za izradu derivata trifenilmetana biraju takve ishodne materije, koje u svojim benzolskim jezgrima imaju dve u orto-položaju uzajamno stojeće hidroksilne grupe, koje mogu biti i eterifikovane, vodeći računa, da je u kome bilo od potrebna tri benzolska jezgra, prisutna najmanja jedna slobodna fenolska hidroksilna grupa i u bilo kome od benzolskih jezgara prisutna, bar jedna alkoksi grupa, pri čemu u benzolskim jezgrima još alkilne ili sulfo-grupe mogu biti supstituisane, ili što se polazi od derivata trifenilmetana, koji u benzolskim jezgrima sadrže dva u orto-položaju uzajamno stojeća hidroksila, odn. alkoksila i eventualno još i druge grupe, koje nisu karakteristične za proizvode ovog postupka, u kom se slučaju ili uvodi eventualno odsutna alkoksilna grupa, pomoću alkiliranja jednog slobodnog fenolnog hidroksila, ili se jedna alkoksilna grupa prevodi u eventualno odsutni hidroksilni odn. hinoidno-kiseonički radikal, ili se grupa, koja nije karakteristična za proizvode ovog postupka, uklanja.

2.) Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što aromatične materije, koje se upotrebljuju kao ishodne materije za sintezu trifenilmetana, imaju samo jedno benzolsko jezgro.

3.) Postupak prema zahtevu 2, naznačen time, što se protokatehualdehid ili njegov mono-ili dialkiletar kondenzuje sa brenzkatehinom ili sa njegovim mono-ili dialkiletrima u derivat trifenilmetana, pri čemu ishodne materije u svojim benzolskim jezgrima mogu biti supstituisane još sa alkilnom ili sulfo grupom.

4.) Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se jedan derivat difenilmetana, koji sadrži u benzolskim jezgrima dve u orto položaju uzajamno stojeće hidroksilne ili alkoksilne grupe, na pr. tetraalkoksi-benzhidrol, kondenzuje sa derivatima brenzkatehina u derivat trifenilmetana.

5.) Postupak prema zahtevima 1—4, naznačen time, što je u svakom benzolskom prstenu ishodnih materija eterifikovan samo jedan fenolni hidroksil sa alkilima, na pr. sa metilom.

6.) Postupak prema zahtevima 1—4, naznačen time, što se u tri benzolska prstena potrebna za sintezu trifenilmetana, eterifikovani sa alkilima, jedan, a najviše dva hidroksila.

7.) Postupak prema zahtevima 1—6, za izradu jednog proizvoda, koji ima hinoidnu strukturu, naznačen time, što se kondenzacija u derivat trifenilmetana vrši u prisustvu oksidacionih sredstava, kao na

pr. nitrita (amilnitrita), peroksida (benzoilperoksida).

8.) Postupak prema zahtevima 1—6, za izradu jednog proizvoda koji ima hinoidnu strukturu, naznačen time, što se prvo izradi leuko jedinjenje i isto zatim podvrgne oksidaciji.

9.) Postupak prema zahtevu 8, naznačen time, što se za oksidaciju upotrebljuju nitriti, probitačno amilnitriti.

10.) Postupak prema zahtevu 8, naznačen time, što se za oksidaciju upotrebljuju peroksidi, preimućstveno benzoil-

peroksid.

11.) Postupak prema zahtevima 7—10, naznačen time, što se kao sredstvo za razređivanje upotrebljuje sirćetni ester, ili slični esteri.

12.) Postupak prema zahtevima 7—11, naznačen time, što se proizvod, koji ima hinoidnu strukturu izoluje u obliku adicisionih jedinjenja stvorenih sa kiselinama.

13.) Postupak prema zahtevima 7—11, naznačen time, što se proizvod, koji ima hinoidnu strukturu, izoluje u obliku adicisionih jedinjenja stvorenih sa bisulfitima.

L. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., Nemačka.

Postupak za stvarljanje u čvrsto grupiranih kristalinih arseno-benzol-formaldehid bisulfidnih jedinjenja.

Pojava od 13 maja 1937.

Važi od 1 januara 1939.

Naznačeno pravo prevencije od 22 maja 1938 (Nemačka).

Poznato je iz nemačkog patenta broj 545 917 da se aminu arsenobenzol izvedenom sa alkilnih oksidima i formaldehidom natrijum bisulfidom mogu kondenzovati u oksid-alkil-amino-arsenobenzol-formaldehid-bisulfidna jedinjenja.

Nadeno je sad da se dolazi do istih jedinjenja, kada se oksidalkil-amino-benzol-arsenolne kiseline zajedno sa amino-benzol-arsenolnim kationima koje mogu takode imati jedan oksidalkil ostatak, kondenzuju u simetrične arseno-benzol derivate i dve do četiri amino-grupu formaldehidni bisulfidni ostatak.

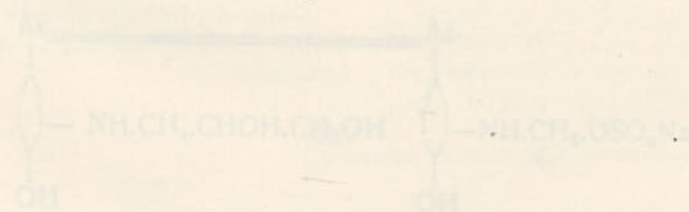
Ovakve arilske kiseline mogu se upotrebiti i posebno reduktivni proizvodi 1,1-dialkilamino-arsenolne kiseline i arilni

2,2,3-tri-amino-1-oksibenzol-1-aminoloni kationi i 40 g kalijum jodida u 400 ml 10% hidroksidne kiseline, obično je pomoću živinog oksida i dodaju se od 10 do 30% podfosforaste kiseline. Pri ovome temperatura se penje na oko 35°. Kada se varja u koncentrovani hidroksidnom rastvoru izvaja se 3-dihlorpropil-amino-4-oks-3'-amino-4'-oksarso-benzol hidrati kao jedan od talog. Ova se jedinjenja lako rastvaraju u vodi. Uvekmo podfosforaste kiseline mogu se upotrebiti i druge reduktivna sredstva, kao npr. hidroksilni izvedeni rastvori od 47,5% i hidroksidni talog se bazi pomoću natrijum karbonata, radi, zatim suspenzija u vodi i suzjava do oko 50° u vodenoj suspenziji od 12,5 g formaldehid natrijum bisulfidni dok rastvor ne postane bistar. Iz ovog rastvora se taloži dodatkom amine ili alkohola i tita.

3-dihlorpropil-amino-4-oks-3'-amino-4'-oksarso-benzol formaldehid natrijum bisulfid

Primeri

I) 30,7 g 3-(100% dihidropil-amino-1-oksibenzol-1-aminolne) kiseline rastvara se sa



kao jedan talog, koji se radi pod reduktivom i pere strmom. Ovak se preparat lako rastvara u vodi, ima laka hemijska i farmakološka svojstva kao i jedinjenje dobiveno po nemačkom patentnom broju 545 917, primer

2. Kao polazni proizvod potpisna 3-(dihlorpropil-amino-4-oks-benzol-1-aminolna) kiselina dobiva se dejstvom 1 mola glicida na trikoli sa 2 mola 1-oksibenzol-1-aminolne kiseline, ona je jedan bezbojni prašak

