

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 30 (6)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Jula 1926.

PATENTNI SPIS BR. 3690

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst na Majni.

Postupak za spravljanje N-metil-sumporastih soli sekundernih aromatično-alifatičnih amina.

Dopunski patent uz osnovni patent broj 1095.

Prijava od 29. januara 1925.

Važi od 1. maja 1925.

Najduže vreme trajanja do 31. oktobra 1937.

U jugoslovenskom patentu Br. 1095 zaštićen je postupak za spravljanje N-metil-sumporastih soli sekundernih aromatično-alifatičnih amina, koje se dobijaju kondenzacijom sekundernih aromatično-alifatičnih amina sa formaldehid-bisulfitom. Ista se jedinjenja mogu dobiti još i naknadnim alkiliranjem N-metil-sumporastih soli odgovarajućih primarnih aromatičnih amina.

Nadeno je, da se ova tela sa tako jakim terapijskim dejstvom mogu dobiti još i na taj način, što se na sekundarne aromatično-alifatične amine, u mesto sa formaldehid-bisulfitom dejstvuje jedno za drugim formaldehidom i bisulfitima proizvoljnim redom ili se kondenzacioni produkti dobijeni iz primarnih aromatičnih amina i formaldehida, alkiliraju, pa se na tako dobijene produkte dejstvuje bisulfitima ili formaldehidom i bisulfitima. Nov način rada pruža to preimущество, što se metilen-jedinjenja, koja se prvo nagrađe, mogu izdvojiti, te je na taj način moguće da se i sa razmerno nečistom sirovinom dolazi do čistih krajnjih produkata. Kao koristan pokazao se takav način rada da se na sekundarne aromatično-alifatične amine dejstvuje formaldehidom u razmeru 2 mola:1 mol pa se na nagrađene kondenzacione proizvode dejstvuje jednim daljim molom form-aldehida i sa 2 mola bisulfita.

Primeri:

1. Natrijumova so 1-fenil-2,3 dimetil-5 pirazon-4-etil amino-metil - sumporaste, kiseline.

Na 23 dela 1-fenil-2,3-dimetil-4-etil-

amino-5-piracolona dodadu se 8,2 dela formaldehida od 36,6% i meša se izvesno vreme. Zatim se dodadu 26 delova 40%-nog natrijum-bisulfita i meša 1 sat na 40° od prilike. Zatim se ispari do suva pa se reakcioni proizvod prekrstališe iz vodenog acetona. Jedinjenje je identično sa onim, dobivenim prema primeru 3 glavnog patenta.

2. Natrijumova so N-metil-para-fenetidin-metil-sumporaste kiseline.

U jedan rastvor od 15 delova N-metil-fenetidina u 25 delova razblaženog alkohola sipa se 4,1 deo 36,6%-nog rastvora form-aldehida. Posle izvesnog stajanja toga rastvora dodadu se 26 delova 40%-nog rastvora natrijum-bisulfita i zagreva se kratko vreme na 80°. Posle hlađenja ocedi se odvojeni reakcioni proizvod na pumpi i identičan je sa onim, koji je dobio prema primeru 1, glavnog patenta.

3. Natrijumova so 1-fenil-2,3-dimetil-4-metil-amino-5-piracolone-metil-sumporaste kiseline.

Na 21,7 delova 1-fenil-2,3-dimetil-4-metil-amino-5-piracolona, dodadu se 26 delova 40%-nog rastvora natrijum-bisulfita pa se u tu smešu sipaju — mešajućineprestanu — 8,2 dela 36,6%-nog rastvora formaldehida. Na umejenoj toploti rastvor — shodno cilju u vakumu — ispari do suva. Suvi ostatak prekrstališe se se iz 95%-nog alkohola. Jedinjenje je kristalno, u vodi i metilalkoholu lako, u alkoholu teško rastvorljiv prah.

4. Natrijumova so 1-fenil-2,3-dimetil-4-metil-amino-5-piracolone-metil-sumporaste kiseline.

U rastvor od 20,3 dela 1-fenil-2,3-dimetil-4-

amino-5-piracolona u 150 delova vode doda se 4,1 deo 36,6%-nog formaldehida, meša izvesno vreme i tome doda 14 delova dimetil-sulfata i 6 delova natriju-karbonata.

Pošto se na 40° mešalo izvesno vreme neutrališe se ako je to potrebno- i doda 26 delova 40%-nog rastvora natrijum-bisulfita. Sad se opet meša izvesno vreme zagrevajući a zatim se reakciona masa ispari do suva. Prekristalisanjem mase iz alkohola oslobađa se ona od metil-sumporne soli. Jedinjenje je identično sa onim, dobivenim prema primeru 3.

5. Natrijumova so N-metil-para-fenetildin-metil-sumporaste kiseline.

N-metil-fenetidin, koji se dobija prilikom monometiliranja fenetidina po poznatim metodama, i koji još sadrži primarnu i tercijernu bazu, pomeša se prema njegovoj zadržini u sekundarnoj bazi sa $\frac{1}{2}$ mola rastvora formaldehida. Zagrevaju se na pr. 30,2 dela N-metil-fenetidina sa 10 delova formaldehid-rastvora (30%-nog) 5 minuta na kupatilu. Dodavanjem razblažene sirćetne kiseline izdvoji se pri hlađenju metilen-bis-N-metil-fenetidin koji se prekristalisan iz razblaženog acetona, topi na 52°.

15,7 delova ovog metilen-bis-jedinjenja unesu se u smešu od 40 delova natrijum-bisulfita-rastvora (36%-nog) i 30 delova vode, zagrejanu na 80°, zagreva se $\frac{1}{4}$ sata, izdvojeno ulje odvoji se i vodeni rastvor se filtrira. Pri hlađenju iskristališe natrijumova so N-metil-para-fenetidin-metil-sumporaste kiseline, koja se ocedi i ispira alkoholom i etrom. Jedinjenje je identično sa onim, dobivenim shodno primeru 2.

6. Natrijumova so 1-fenil-2,3-dimetil-4-metil-amino-5-piracolon-metil-sumporaste kiseline.

Smeša baza primarnih, sekundarnih i terciernih amina, koja se dobija metiliranjem 1-fenil-2,3-dimetil-4-amino-5-piracolona, zagreva se nekoliko minuta na kupatilu sa onoliko količinom formaldehid rastvora, koja odgovara sekundarnoj bazi. Posle hlađenja ocedi se na pumpi metilen-bis-1-fenil-2,3-dimetil-4-metil-amino-5-piracolon, koji se, posle prekristalisanja iz alkohola topi na 174°.

44,6 delova ovog metilen-bis-jedinjenja, 27,2 dela natrijum bisulfita rastvora (38,3%-ni) i

100 delova vode zagrevaju se kratko vreme na 80°, pri čemu se sve rastvori. Posle skoncentrisavanja u vakumu razmuti se u benzolu i ostatak prekristališe iz alkohola. Jedinjenje je kristalast, u vodi i metilalkohola lako, u alkoholu teško rastvorljiv prašak i identičan je sa jedinjenjem primera 3.

7. Natrijumova so 1-fenil-2,3-dimetil-4-metil-amino-5-piracolo-metil-sumporaste kiseline.

70 delova metilen-bis-1-fenil-2,3-dimetil-4-metil-amino-5-piracolona, dobijeno primeru 6, zagrevaju se na kupatilu sa 12,6 delova formaldehid-rastvora (37,3%-ni) i 85,2 dela natrijum-bisulfita rastvora (38,3%-ni) dok se sve ne rastvori. Ostatak posle isparavanja u vakumu prekristališe se iz alkohola i identičan je sa jedinjenjem dobijenim shodno primeru 3 i 6.

Pri spravljanju drugih soli osim onih natrijuma, na pr. kalcijuma ili amonijuma zamenjuje se formaldehid-bisulfita-natrijum odgovarajućim kalijumovim, kalcijumovim, odn. amonijumovim jedinjenjem. Za dalju preradu važi isto kao i za gore opisanu natrijumovu so.

Patentni zahtevi:

1. Izmena postupka za spravljanje N-metil-sumporastih soli sekundarnih aromatično-alifatičnih amina zahtevanog patentom Br. 1095, naznačena time, što se ovde bilo na sekundarne aromatično-alifatične amine proizvojnim redom dejstvuje formaldehidom i bisulfitima, bilo na kondenzacione produkte iz primarnih aromatičnih amina i formaldehida dejstvuje srestvima za alkiliranje pa zatim bisulfitima.

2. Način izvođenja postupka shodno zahtevu 1. naznačen time, što se na sekundarne aromatično-alifatične amine dejstvuje formaldehidom u odnosu 2 mol:1 mol, pa se na dobijene kondenzacione produkte dejstvuje bisulfitima.

3. Način izvođenja postupka shodno zahtevu 1 i 2 naznačen time, što se na kondenzacione produkte dobijene iz 2 mola sekundarnih amina i 1 mol formaldehida dejstvuje jednim daljim molom formaldehida i sa 2 mola bisulfita.