



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.07.71 (P. 168882)

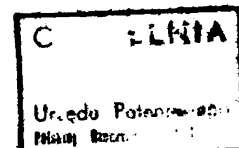
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.05.73

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1976

MKP C07d 51/70

Int. Cl.²
C07D 295/04



Twórcy wynalazku: Barbara Serafin, Hanna Piotrowska, Krystyna Wej-
roch-Matacz

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania nowych polikarboksylowych pochodnych piperazyny

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polikarboksylowych pochodnych piperazyny o wzorze ogólnym, w którym Z oznacza grupę CH_2COX lub $\text{CH}(\text{COX})_2$, a X oznacza grupę ONa, NH_2 lub NHNH_2 . Związki te mają zastosowanie jako środki usuwające metale ciężkie z produktów organicznych oraz jako odczynniki analityczne.

Związki te są nowe i nieopisane w literaturze. Otrzymuje się je sposobem według wynalazku, który polega na reakcji piperazyny z bromomaloniem etylu lub bromooctanem etylu lub chlorooctanem etylu w rozpuszczalniku organicznym lub bez rozpuszczalnika, wobec czynników zasadowych wiążących wydzielający się w reakcji halogenowódor. Otrzymane w ten sposób estry o wzorze ogólnym, gdzie Z oznacza grupę CH_2COX lub $\text{CH}(\text{COX})_2$, a X oznacza grupę OC_2H_5 , poddaje się następnie reakcji z amoniakiem lub hydrazyną lub z alkoholowym roztworem wodorotlenku sodu.

Sposób według wynalazku charakteryzuje się prostotą wykonania i stosunkowo wysoką wydajnością poszczególnych etapów syntezy. Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony na przykładach wykonania.

Przykład I. Roztwór 43 g bezwodnej piperazyny w 125 ml etanolu wkrapla się przy intensywnym mieszaniu w temperaturze 50–60°C do roztworu 120 g bromomalonianu etylu w 100 ml etanolu. Ogrzewanie kontynuuje się dalej przez 1 godzinę. Po ochłodzeniu roztwór zadaje się benze-

2

nem do całkowitego wytrącenia powstałego dwubromowodoru piperazyny. Przesącz odparowuje się do sucha, a pozostałość krystalizuje się z etanolu, otrzymując 32,2 g N,N'-dwu-/dwukarboksymetylo-/piperazyny o temperaturze topnienia 67–68°C.

Otrzymany związek rozpuszcza się w 100 ml etanolu, zadaje 200 ml 20% etanolowego roztworu amoniaku i pozostawia w spokoju na przeciąg 5 dni. Wytrącony osad odsącza się i krystalizuje z 50% etanolu. Otrzymano 16,5 g czteroamidowej pochodnej o temperaturze topnienia 302–304°C.

Przykład II. 32,2 g N,N'-dwu-/dwukarboksymetylo-/piperazyny rozpuszcza się w 120 ml etanolu i wkrapla przy ciągłym mieszaniu w temperaturze 40°C do roztworu 6,3 g wodorotlenku sodu w 150 ml etanolu. Całość miesza się dalej przez 2 godziny, a wytrącony osad odsącza się i przemycza bezwodnym etanolem. Otrzymuje się 24,3 g soli czterosodowej N,N'-dwu-/dwukarboksymetylo-/piperazyny.

Przykład III. Postępując analogicznie jak w przykładzie I otrzymuje się z 43 g bezwodnej piperazyny i 68,5 g bromooctanu etylu 31,5 g N,N'-dwukarboksymetylu piperazyny o temperaturze topnienia 56–57°C.

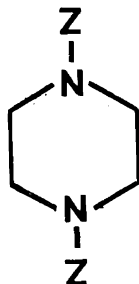
Otrzymany związek ogrzewa się do wrzenia z 41 g 80% wodzianu hydrazyny i 70 ml etanolu przez 10 godzin. Roztwór przesącza się na gorąco, a po ochłodzeniu odsącza się osad dwuhydrazidu, który

oczyszcza się przez krystalizację z 90^{0/0} etanolu otrzymując 24,3 g dwuhydrydu N,N'-dwukarboksymetylopiperazyny o temperaturze topnienia 196—197°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowych polikarboksylowych pochodnych piperazyny o wzorze ogólnym podanym na rysunku w którym Z oznacza grupę CH_2COX lub $\text{CH}(\text{COX})_2$ a X oznacza grupę ONa,

NH_2 lub NHNH_2 , **znamienny tym**, że na piperazynę działa się bromomalonianem etylu lub bromooctanem etylu lub chlorooctanem etylu w rozpuszczalniku organicznym lub bez rozpuszczalnika, wobec zasad wiążących wydzielający się w reakcji halogenowodór, a otrzymane w ten sposób estry o wzorze ogólnym podanym na rysunku, w którym Z ma wyżej podane znaczenie a X oznacza grupę OC_2H_5 poddaje się reakcji z amoniakiem lub hydrazyną lub alkoholowym roztworem wodorotlenku sodu.



Cena 10 zł.