

15 lipca 1924 r.

URZĄD PATENTOWY



CO7c 17/22

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

No 92.

Kl. 12 q 1.

Fabrique de produits chimiques Flora,
Dübendorf (Szwajcaria).

Sposób zastępowania grup aminowych przez chlorowce.

Zgłoszono: 30 sierpnia 1919 r.

Udzielono: 9 maja 1924 r.

Pierwszeństwo: 31 sierpnia 1918 r. (Szwajcaria).

Zaobserwowano, że grupy aminowe dają się bezpośrednio zastąpić chlorem lub bromem, jeżeli podziałamy na aminy wodą królewską, a więc mieszaniną kwasu solnego i kwasu azotowego, względnie mieszaniną bromowodoru i kwasu azotowego. Należy przyjąć, że brom i chlor „in statu nascendi” rugują grupy aminowe.

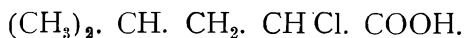
Ten przebieg reakcji jest nowy i tem więcej zdumiewający, że stężony kwas azotowy, gdy oddziaływa sam, działa na aminy, jak wiadomo, inaczej: bądź utleniając, bądź tworząc nitroaminy, albo związki wodorotlenowe.

Niżej opisany sposób ma tę przewagę nad dawną metodą zastępowania grup aminowych szeregu tłuszczowego przez chlor i brom zapomocą chlorku nitrozytu i bromku nitrozytu, że reakcja jest bardziej prosta, przebiega szybciej, wydajność jest lepsza i odczynniki tańsze.

PRZYKŁADY.

1. Na 50 g leucyny działamy 40 cm³ stężonego kwasu solnego (ciężar właściwy 1,12) i 40 cm³ stężonego kwasu azotowego (ciężar właściwy 1,4) i roztwór ogrzewamy na kąpieli wodnej.

Wkrótce następuje bardzo silne wydzielanie się azotu, które po półgodzinnem ogrzewaniu zazwyczaj ustaje. Wydziela się przezroczysty olej, składający się z czystego prawie kwasu 1-alfa-chloroisomasłowoocowego



Znaleziono chlor=23,17%. Teoretyczna ilość chloru=23,50%. Związek ten jest lewoskrętny; zdolność skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego jest więc zachowana.

2. 60 g leucyny rozpuszczamy w 40 cm³ bromowodoru (ciężar właściwy 1.4); roztwór ogrzewamy na kąpieli wodnej i dodajemy do niego stopniowo 40 cm³ kwasu azotowego (ciężar właściwy 1.49). Intensywne wydzielanie azotu wskazuje nam przebieg reakcji. Gdy wydzielanie ustało, ochładzamy, przyczem kwas 1-alfa-bromoisomasłowoocowy (CH₃)₂. CH. CH₂. CH Br. COOH wydziela się w postaci oleju. Po jednorazowym przedestyłowaniu cząstkowym w próżni otrzymujemy go w stanie czystym.

3. 5 g kwasu asparaginowego traktujemy 8 cm³ kwasu solnego (ciężar właściwy 1,12) i 8 cm³ kwasu azotowego (ciężar właściwy 1,2) i ogrzewamy na kąpieli wodnej, a po ustaniu wydzielania się azotu ochładzamy, przyczem wydziela się kwas 1-chlorobursztynowy:

HOOC. CH₂. CHCl COOH
wykryształizowany w stanie czystym z dobrą wydajnością. W analogiczny sposób otrzymujemy kwas

1-bromobursztynowy z kwasu asparaginowego. Ogrzewanie jest przytem zbyteczne.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób zastępowania grup aminowych przez chlor lub brom, tem znamienne, że oddziaływamy na aminy mieszaniną kwasu solnego i kwasu azotowego, względnie mieszaniną bromowodoru i kwasu azotowego.

2. Specjalne wykonanie sposobu podług zastrzeżenia 1, tem znamienne, że działamy na aminy kwasem solnym, względnie bromowodorem i azotami, albo kwasem azotowym i chlorkami lub bromkami, a więc mieszaninami, które wytwarzają jednocześnie kwas solny i kwas azotowy, względnie bromowodór i kwas azotowy.

3. Dalsze wykonanie sposobu podług zastrzeżeń 1 i 2, tem znamienne, że zastąpienie grup aminowych przez chlor lub brom zostaje wykonane w solach aminokwasów, jako to w solach leucyny, kwasu asparaginowego, alaniny i innych składników białka (naprzykład w solach miedziowych i sodowych).