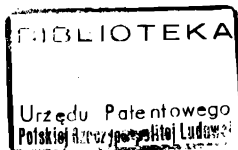


URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 2422.

Kl. 12 o 17.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
(Leverkusen, Niemcy).

Sposób wytwarzania kwasu allylokrotylobarbiturowego.

Zgłoszono 13 maja 1924 r.

Udzielono 7 lipca 1925 r.

Kwasy barbiturowe o różnych alkylach nienasyconych, związanych z węglem, nie są dotychczas znane.

Obecnie wykryto, że kwas alkylokrotylobarbiturowy można uzyskać, przeprowadzając kwas allylokrotylomalonowy względnie kwas cyjanooctowy lub jego pochodne w sposób stosowany zazwyczaj do otrzymywania kwasu barbiturowego i jego pochodnych o węglu alkylowanym, lub skoro kwas barbiturowy obrabiać haloidkiem allylowym i krotylowym w obecności środków, oddziaływujących alkalicznie i przeprowadzać wspomniany dwualkylowany kwas barbiturowy.

Otrzymany w ten sposób kwas C. C. krotyloallylobarbiturowy okazał się cennym środkiem nasennym, który już w ilości nieznacznej sprowadza głęboki sen, nie wywołujący przytem nieprzyjemnych skutków wtórnych.

Nieznane dotychczas pochodne allylokrotylowe kwasu malonowego, względnie kwasu cyjanooctowego wytwarzają się w ten sposób np., że na ester sodowomalonowy oddziaływa się bromkiem krotylowym i do estru krotylomalonowego wprowadza się resztę allylową lub też ester sodowomalonylomalonowy obrabia się bromkiem krotylowym, otrzymując w obu wypadkach jeden i ten sam produkt. Zachowanie się bromku krotylowego podobne do bromku alkylowego w reakcjach podobnych jest całkiem nieoczekiwane, gdyż oddziaływanie bromkiem krotylowym na mrówczan alkaliczny wytwarza, po odszczepieniu się bromowodoru, dwuwinył, przyczem mrówczan działa tu alkalicznie (Charon, Annales de Chimie et de Physique, tom 17 1899, str. 234). Wobec tego było wątpliwe, czy w tych warunkach

działaniem bromku krotylowego na ester sodowomalonowy lub na kwas barbiturowy w obecności alkaliu zamiast wytworzenia się związków winylowych, można będzie alkylować normalnie i wskutek tego otrzymać ester krotylomalonowy.

Przykład I (ester dwuetylowy kwasu allylokrotylomalonowego).

23 cz. wag. sodu rozpuszcza się w 500 cz. alkoholu; do ochłodzonego roztworu dodaje się kolejno 200 cz. wag. estru dwuetylowego kwasu jednoallylomalonowego i 160 cz. bromku krotylowego. Po uspokojeniu się burzliwej reakcji, gotuje się jeszcze przez kilka godzin, dopóki masa nie wykaże odczynu obojętnego. Następnie odsącza się ją od wydzielonego bromku sodowego, odpędza alkohol, przemywa oleistą pozostałość do odczynu obojętnego i destyluje w próżni. Otrzymuje się ciecz bezbarwną o zapachu przyjemnym. Punkt wrzenia 132° przy 15 mm.

Przykład II (ester allylokrotylocyjanooctowy).

23 cz. wag. sodu rozpuszcza się w 500 cz. wag. alkoholu, dodaje się do roztworu ostudzonego 167 cz. wag. estru jednokrotylocyjanooctowego o p. wrz. 112° 155 mm. i 125 cz. bromku allylowego. Reakcję i dalszą przeróbkę prowadzi się, jak w przykładzie I. Ester allylokrotylocyjanooctowy jest bezbarwnym olejkiem o punkcie wrzenia 130° 12 mm.

Przykład III (kwas C. C. allylokrotylobarbiturowy).

255 cz. wag. estru allylokrotylomalonowego dodaje się do roztworu sodoetylu, otrzymanego z 46 cz. wag. sodu i 800 cz. wag. alkoholu, do tego zaś dodaje się 60 cz. wag. mocznika. Gotuje się w ciągu 5 godzin z chłodnicą zwrotną, poczem odpędza się alkohol, pozostałość rozpuszcza w wodzie zimnej i zubożeniu rozcieńczonym kwasem solnym. Wydzielony w postaci olejku kwas C. C. allylokrotylobarbiturowy krzepnie przy rozcieraniu na masę krysta-

liczną, która po przekrystalizowaniu z wody gorącej tworzy igły bezbarwne o p. topl. 125—126°.

Przykład IV (kwas C. C. allylokrotylobarbiturowy).

168 cz. wag. kwasu jednoallylobarbiturowego rozpuszcza się w 1000 cz. wag. 1/1N. ługu sodowego i dodaje 135 cz. wag. bromku krotylowego. Uzyskaną mieszaninę wstrząsa się w naczyniu zamkniętem przez kilka godzin, dopóki masa nie da odczynu obojętnego. Otrzymuje się produkt w postaci igieł bezbarwnych, rozpuszczalny w eterze, alkoholu i benzolu, o smaku gorzkawym i punkcie topl. 125—126°.

Zamiast z mocznikiem, kondensację można, rozumie się, przeprowadzić z solami guanidyny; również zamiast eteru allylokrotylomalonowego można wyjść z estru allylokrotylocyjanooctowego i ten kondensować bądź to z mocznikiem, bądź z solami guanidyny, osiągnięte w ten sposób produkty pośrednie można bez dalszego oczyszczania przeprowadzić w kwas C. C. allylokrotylobarbiturowy, gotując je z rozcieńczonym kwasem siarkowym.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania kwasów allylokrotylobarbiturowych, znamienny tem, że kwas malonowy lub cyjanooctowy, wzgl. ich pochodne, obrabia się haloidkami allylowym i krotylowym i tak otrzymane związki C. C. allylokrotylowe przeprowadza metodą stosowaną zwykle do wytwarzania kwasów barbiturowych w kwas allylokrotylobarbiturowy, lub też kwas barbiturowy obrabia w obecności środków alkalicznych w dowolnej kolejności haloidkami allylowym i krotylowym.

Farbenfabriken vorm.
Friedr. Bayer & Co.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.