

25 marca 1927 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY *Cotd 31/26*

Nr 5231.

Kl. 12 p 1.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Metoda otrzymywania nowych związków heterocyklowych.

Patent dodatkowy do patentu Nr 4679.

Zgłoszono 27 czerwca 1925 r.

Udzielono 21 czerwca 1926 r.

Pierwszeństwo: 30 czerwca 1924 r. dla zastrz. 2 (Niemcy).

Najdłuższy czas trwania patentu do 16 kwietnia 1941 r.

Według patentu głównego otrzymuje się wartościowe pochodne pirydyny w ten sposób, że wprowadza się arsen lub antymon, lub selen do pochodnych pirydyny na drodze dwuazowania.

Dalsze doświadczenia wykazały, że tą samą drogą można wprowadzić jod do pochodnych pirydyny, i tym sposobem dochodzi się do nowych wartościowych związków pirydyny.

Przy wykonaniu niniejszego wynalazku można postępować np. w ten sposób, że na roztwory dwuazowe, które np. otrzymuje się według zwykłych metod z pochodnych

aminopirydyny, działają się ciałami, które zawierają jod, np. związkami alkaliów z jodem.

Jeżeli jako produktu wyjściowego użyje się np. pochodnej stosunkowo łatwej do otrzymania 5- lub 3-aminopirydyny, wtedy otrzymuje się przez dwuazowanie i zadanie roztworu dwuazowego np. związkiem alkaliów z jodem, na drodze łatwo przebiegającej reakcji, związki, które mają jod wprowadzony w pozycji 5, względnie 3.

Według wynalazku tego można otrzymać połączenia jodopirydyny, które odznaczają się silnym działaniem bakterjobójczym,

w szczególności, gdy obok jodu znajdują się jeszcze elektronegatywne podstawniki, jak np. grupa hydroksylowa, chlor i tym podobne.

To też do przeróbki nadają się najlepiej takie produkty wyjściowe, które zawierają tego rodzaju pochodne.

Przykład I. 36 g 2-3 chlorowodoru dwuaminopirydyny rozpuszcza się w 150 cm³ wody i zadaje się 10%-ym kwasem siarkowym. Następnie dwuazuje się w zwykły sposób przez dodanie roztworu z 14 g azotynu w 250 cm³ wody. Do otrzymanego roztworu dwuazowego dolewa się stopniowo roztwór z 10 g jodku potasowego w 40 cm³ wody. Po skończeniu reakcji, która daje się zauważyć przez silne burzenie się, pozostawia się roztwór na dłuższy czas w spokoju, ewentualnie podgrzewa się. Następnie alkalizuje się roztwór stężonym ługiem sodowym i wypędza się 2-amino-5-jodopirydynę z parą wodną. Przytem związek ten krystalizuje w postaci białych płatków. Po oziębieniu destylatu, odsącza się je; posiadają one po wysuszeniu w próżni punkt topliwości 129° C. Pozostałości zawarte w destylacie można wydobyć np. przez wyciąganie eterem.

Przykład II. 100 g chlorowodoru 2-oksy-5-aminopirydyny rozpuszcza się w 300 cm³ wody i zadaje się 300 cm³ stężonego kwasu solnego. Następnie dwuazuje się aminę dodając 47 g azotynu sodowego w 200 cm³ wody i postępuje się nadal, jak zwykle przy dwuazowaniu. Do roztworu dwuazowego wlewa się powoli roztwór z 350 g jodku potasowego w 350 g wody, ustawicznie mieszając. Potem ogrzewa się krótko na łaźni wodnej i pozostawia się roztwór w spokoju przez kilka godzin. Wówczas wydziela się produkt o ciemnej barwie, który przez zadanie stężonym ługiem sodowym przeprowadza się w sól sodową 2-oksy-5-jodopirydyny. Przez przekrystalizowanie z wody otrzymuje się sól sodową w czystej formie. Przez potraktowanie tej so-

li kwasami i przez celowe wprowadzenie kwasu węglowego do wodnego roztworu wydzielają się wolna 2-oksy-5-jodopirydyna. Punkt topnienia 191° — 192° C.

Przykład III. 2-chloro-5-aminopirydynę dwuazuje się w zwykły sposób w roztworze kwaśnym azotynem sodowym. Otrzymany roztwór dwuazowy dodaje się do roztworu jodku potasowego. Reakcja zaczyna się natychmiast przy gwałtownem wydzielaniu się azotu. Przez zalkalizowanie i destylację z parą wodną otrzymuje się 2-chloro-5-jodopirydynę w białych płatkach o punkcie topliwości 99° C.

Przykład IV. 2-oksy-3-aminopirydynę dwuazuje się w zwykły sposób. Przez obróbkę roztworu dwuazowego w sposób opisany w przykładzie III otrzymuje się 2-oksy-3-jodopirydynę, której sól sodowa tworzy kryształy, łatwo rozpuszczalne w wodzie.

Otrzymywano już chloro-bromopirydynę w ten sposób, że mieszaniną siarczanu miedziowego, bromku potasowego, kwasu siarkowego z opiłkami miedziowymi, gotowaną, aż do odbarwienia, zadawano chloro-aminopirydynę i następnie dodano roztworu azotynu. Tą drogą otrzymany związek bromu nie posiada żadnego znaczenia leczniczego. Według niniejszego wynalazku dochodzi się do związków jodopirydyny, które odznaczają się wysokimi własnościami bakterjobójczymi i posiadają wysokie znaczenie lecznicze.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Metoda otrzymywania nowych związków heterocyklowych, znamienna tem, że wprowadza się jod na drodze dwuazowania do pochodnych pirydyny, np. w ten sposób, że roztwory dwuazowe odpowiednich pochodnych pirydyny zadaje się ciałami, zawierającymi jod, np. jodkiem potasowym.

2. Metoda według zastrz. 1, znamienna

tem, że pochodne aminopirydyny, w szczególności takie, które mają grupę aminową w pozycji 5, względnie 3, dwuazuje i zamienia się otrzymane roztwory dwuazowe ciałami, zawierającymi jod, jak np. jodek potasowy.

3. Metoda według zastrz. 1 i 2, znamienna tem, że jako produkty wyjściowe stosuje się takie pochodne pirydyny, któ-

re zawierają podstawniki natury elektronegatywnej, np. grupę hydroksylową.

Deutsche Gold-
und Silber-Scheideanstalt
vormals Roessler.
Zastępca: M. Kryzan,
rzecznik patentowy.

