

15 marca 1928 r.

URZĄD PATENTOWY



COTd

31/25

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 7012.

Kl. 12 p 1.

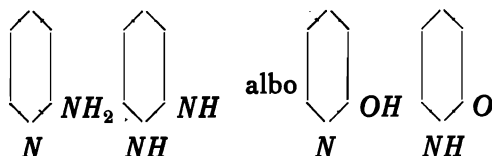
Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób jodowania pochodnych pirydyny.

Zgłoszono 21 stycznia 1926 r.

Udzielono 23 lutego 1927 r.

Wynalazek ten odnosi się do jodowania pochodnych pirydynowych mających możliwość, dzięki obecności takich grup jak np. NH_2 , OH i t. d, reagowania w formach tautomerycznych, np.



Według znanych propozycji joduje się tego rodzaju produkty podstawienia pirydyny w roztworach kwaśnych albo w ciągu reakcyj stających się kwaśnymi. Osiągnięte tutaj wyniki nie są jednak zadowalniające

ani pod względem wydajności, ani też jakości uzyskanych przetworów.

Według niniejszego wynalazku uskutecznia się obecnie jodowanie pochodnych pirydyny, zawierających wspomniane na wstępie grupy, w reakcji słabo alkalicznej lub obojętnej przy współdziałaniu ciał zdolnych do wiązania wydzielającego się wolnego kwasu jodowodorowego.

Jest wprawdzie znanem przeprowadzanie jodowania innych organicznych ciał w obecności substancji alkalicznych, np. wodorotlenku alkali i podobnych. Stąd jednak nie można było wnioskować o jakimś szczególnie korzystnym zastosowaniu tegoż do jodowania, według wynalazku, produktów

2212
podstawienia pirydyny. Wynika to np. z faktu, że niniejsze postępowanie, ze współdziałaniem substancji wiążących jodowo-dór, zupełnie zawodzi przy zastosowaniu do innych ciał rzędu pirydynowego. Niemożliwym jest np. wprowadzenie tą drogą jodu do samej pirydyny, albo do niektórych jej pochodnych, np. 2-chloro-pirydyny.

W wykonaniu niniejszego wynalazku postępuje się np. w ten sposób, że jodem lub środkiem wydzielającym jod, np. chlorkiem jodu, działa się na przeznaczoną do jodowania pochodną pirydyny, mogącą zawierać obok grup np. OH i NH_2 także inne podstawniki, w obecności substancji zdolnych wiązać wydzielający się wolny kwas jodowodorowy. Jako takie wchodzi w rachubę sole słabych kwasów, jak np. kwasu węglowego i borowego. Dodawanie może następować naraz lub stopniowo, np. porcjami, zależnie od innych okoliczności. Materiały silnie alkaliczne, jak wodorotlenek sodowy okazały się dla niniejszego postępowania nieodpowiednimi lub mało odpowiednimi. Postępowanie może być przeprowadzone w obecności rozpuszczalnika np. wody.

Dalsze badania wykazały, że jodowanie według niniejszego wynalazku przeraźliwych pochodnych pirydyny można również z korzyścią przeprowadzić także z uwagą na współdziałanie rozpuszczalników.

Przykład I. 188 g 2-aminopirydyny topi się na łaźni wodnej i zarabia z 100 g K_2CO_3 na papkę. Potem wprowadza się, często wstrząsając, stopniowo 510 g jodu. Gdy żywe wydzielanie się CO_2 osłabnie dodaje się mieszając jeszcze raz 30 g K_2CO_3 . Po godzinie lub półtoragodzinnym ogrzewaniu na łaźni wodnej rozcieńcza się mniej więcej 1 l zimnej wody, poczem otrzymuje się produkt w postaci ciemnych stałych łomów. Po dodaniu nieco KOH (1:1) odsącza się i przekryształizowuje z 27 — 30 l gotującej wody z małą ilością węgla zwierzęcego. Otrzymuje

się 194 — 196 śnieżno-białej 2-amino-5-jodopirydyny o czystości analitycznej.

Przykład II. 140 g 2-oksy-5-nitropirydyny ogrzewa się, pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej, z 1000 cm³ wody i 140 g K_2CO_3 . Dodaje się naraz 254 g jodu, poczem następuje gwałtowna reakcja. Po ukończeniu reakcji ogrzewa się po 15 minutach do wrzenia, studzi i odciedza krystaliczną papkę. Tę rozpuszcza się, po dodaniu KOH (1:1), w 3 — 4 l wody, zagotowuje z małą ilością węgla zwierzęcego i strąca jeszcze na gorąco octem lodowatym. Wydajność 195 g 2-oksy-4-jodo-5-nitropirydyny. Punkt topliwości 203°. Produkt jest trudno rozpuszczalny we wrzącej wodzie i niskowrzących organicznych rozpuszczalnikach, natomiast dość znacznie rozpuszczalny we wrzącym 50% -wym alkoholu i wysokowrzących rozpuszczalnikach, jak np. tetralina na gorąco. Łatwo rozpuszcza się w bardzo rozcieńczonych alkaliach. Z parami wody nie jest lotny.

Przykład III. 19 g 2-oksy-pirydyny stapia się z 15 g K_2CO_3 i 51 g jodu na łaźni wodnej. Po ukończonej reakcji alkaliczuje się roztworem KOH , zagotowuje się i strąca kwasem solnym w obecności kwasu siarkowego. Produkt surowy daje przy przekryształizowaniu z octu lodowatego dwujodooksypirydynę z punktem topliwości 275°. Wydajność 16 g.

Otrzymane według wynalazku połączenia jodowopirydynowe odznaczają się niezwykłymi działaniami terapeutycznymi. Możliwość prostego otrzymania tych połączeń, przy osiągnięciu wysokich wydajności czyстых produktów końcowych, oznacza znaczne wzbogacenie techniki.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób jodowania pochodnych pirydyny, które z powodu obecności grup np. aminowej i hydroksylowej są zdolne reago-

wać w formie tautomerycznej, jak np. aminopirydyna, oksypirydyna i t. d., znamieny tem, że traktuje się je jodem lub środkami wydzielającymi jod w obecności lub nieobecności środków rozpuszczających, przy słabo alkalicznej lub obojętnej reakcji, przy współudziale ciał zdolnych wiązać wydzielający się wolny kwas jo-

dowodorowy, jak np. sole alkaliczne słabych kwasów jak kwas węglowy i borny.

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