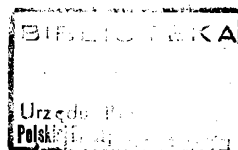


8 lutego 1932 r. 2

Cof 1/00

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 15170.

Kl. 12 p 4.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób otrzymywania zespolonych związków metalowych szeregu tiazolowego.

Zgłoszono 27 września 1930 r.
Udzielono 2 grudnia 1931 r.

Wiadomo, że pseudo-tiohydantoina tworzy z solami metali sole podwójne.

Obecnie wykryto, że również związki tiazolu, które zawierają kwaśne podstawniki, wytwarzające sole, oraz produkty podstawienia takich kwasów tiazolowych, jak np. kwas pseudo- i izo-tiohydantoinowy, propionowy i podobne kwasy dają z solami metali związki, w których metal nie daje się stwierdzić w postaci jonu. Substancje te są nadzwyczaj trwałe i w porównaniu ze znanymi solami podwójnymi pseudo-tio-hydantoiny wyróżniają się silniejszym działaniem leczniczym, zwłaszcza w zastosowaniu do chorób zakaźnych. Organiczne produkty pośrednie, niezbędne do wytworzenia związków metali, otrzymuje

się zwykłymi służącymi do tego celu metodami. W celu otrzymania związków metalowych tiazole względnie równoważne związki wspomnianego typu, podstawione jedną lub kilkoma grupami kwaśnymi, przeprowadza się do roztworu w rozpuszczalnikach organicznych albo w wodzie w postaci ich soli alkalicznych i następnie roztwory te zadaje się w zwykły sposób roztworami soli metali lub podwójnych soli metali. Można oczywiście te sole metali albo ich tlenki lub wodorotlenki w alkalicznym, obojętnym lub kwaśnym środowisku stapiać bezpośrednio z organicznymi związkami tiazolowymi albo też wprowadzać je w reakcje z dodatkiem lub bez rozpuszczalników lub rozcieńczalników.

Produkty, dające się otrzymać w ten sposób, zależnie od rodzaju składników metalicznych, są związkami bezbarwnymi lub barwnymi, które w postaci soli alkalicznych można rozpuszczać w wodzie. Związki rozpuszczalne w wodzie można otrzymywać również przez dodatek amoniaku lub zasad organicznych. Skład związków sprzężonych niezależny jest od stosunków stechiometrycznych.

Przykład I. Kwas srebrwo-pseudo-tio-hydantoino-octowy.

Roztwór 17,4 g kwasu pseudo-tio-hydantoino-octowego i 20 cm³ 5-normalnego ługu sodowego w 100 cm³ wody, mieszając, zadaje się roztworem 17 g azotanu srebrwego w 100 cm³ wody. Wytwarzający się osad odsącza się, przemywa wodą, alkoholem, eterem i suszy. Otrzymuje się czysto biały, nierozpuszczalny w wodzie proszek, który można uczynić rozpuszczalnym w wodzie przez dodanie ługu sodowego, amoniaku, dwuetyloaminy, piperazyny lub innych zasad organicznych.

Pracując w środowisku kwaśnym, np. dodając rozcieńczonego kwasu octowego aż do rozpuszczenia azotanu srebra i wprowadzając mieszaninę do roztworu soli sodowej kwasu pseudo-tio-hydantoino-octowego, otrzymuje się również kwas srebrwo-pseudo-tio-hydantoino-octowy, który przerabia się dalej w sposób wyżej opisany.

Pracując w środowisku alkalicznym i stosując, np., podwójną ilość ługu sodowego, otrzymuje się sól sodową kwasu srebrwo-pseudo-tio-hydantoino-octowego, która się wytrąca przy wlewaniu roztworu do alkoholu metylowego.

Tę samą sól sodową otrzymuje się również w sposób następujący.

Tlenek srebra, świeżo strącony z wodnego roztworu 1,7 g azotanu srebrwego ługiem sodowym i dobrze przemyty rozciera się z 2,5 g soli sodowej kwasu pseudo-tio-hydantoino-octowego (zawierające

17,1% wody) i stapia się w ciągu 5 min na łaźni wodnej. Następnie po zadaniu 20 cm³-ami wody przesącza się i wlewa do alkoholu metylowego. Osad przemywa się alkoholem metylowym i eterem i suszy. Otrzymuje się czysto białą łatwo rozpuszczalną w wodzie sól sodową kwasu srebrwo-pseudo-tio-hydantoino-octowego.

Tę samą sól otrzymuje się wyciągając (digerując) wodny roztwór soli sodowej kwasu pseudo-tio-hydantoino-octowego świeżo strąconym tlenkiem srebra.

Przykład II. Kwas rtęciowo pseudo-tio-hydantoino-octowy.

Roztwór 3,5 g kwasu pseudo-tio-hydantoino-octowego i 4 cm³ 5-normalnego ługu sodowego w 20 cm³ wody zadaje się wodnym roztworem 2,5 g chlorku rtęci. Wytworzony osad odsącza się, płóczy wodą, alkoholem i eterem i suszy. Otrzymuje się czysto biały nierozpuszczalny w wodzie proszek, który jednak można łatwo w wodzie rozpuścić z dodatkiem ługów alkalicznych lub zasad organicznych.

Przykład III. Kwas złotowo-pseudo-tio-hydantoino-octowy.

a) Wodny roztwór 13,5 g kwasu pseudo-tio-hydantoino-octowego i 15 cm³ 5-normalnego ługu sodowego zadaje się wodnym roztworem 10 g krystalizowanego chlorku złotowo-potasowego. Wytworzony osad odsącza się, gotuje z wodą i suszy. Otrzymuje się jasno-żółto-brązowy proszek nierozpuszczalny w wodzie, alkoholu i eterze, jednak łatwo przechodzący do roztworu po dodaniu zasad.

W celu otrzymania soli sodowej wolny kwas złotowo-pseudo-tio-hydantoino-octowy rozpuszcza się w wyliczonej ilości 1-normalnego ługu sodowego, wlewa do alkoholu metylowego, odsącza osad i suszy. Otrzymuje się proszek żółty, bardzo łatwo rozpuszczalny w wodzie z zabarwieniem żółto-brązowym. Tak otrzymany kwas złotowo-pseudo-tio-hydantoino-octowy względnie jego sól sodowa zawierają w

stanie bezwodnym około 50% złota, związanego z postaci sprężonej. Aby w związkach tych obniżyć zawartość złota do 5 lub 10% postępuje się jak niżej, a mianowicie związek sprężony zadaje się 9 do 4 cz. wagowych składnika tiazolowego w razie potrzeby w postaci jego soli. Można oczywiście roztwór soli sprężonej zadawać w żądanym stopniu bezpośrednio solą składnika tiazolowego względnie jego roztworem.

b) Wodny roztwór 2 g kwasu pseudo-tio-hydantoino-octowego, 4 cm³ 5-n ługu sodowego i 1,04 g siarczynu sodowego zadaje się porcjami wodnym roztworem 4 g krystalizowanego chlorku złotowo-potasowego i po każdorazowym jego dodaniu alkalizuje się ługiem sodowym. Wreszcie otrzymany roztwór zobojętnia się i wlewa do alkoholu metylowego. W ten sposób otrzymuje się związek złotowy, którego sól sodowa posiada barwę cytrynowo-żółtą i daje z wodą roztwór zupełnie bezbarwny.

Przykład IV. Sól sodowa kwasu miedziowo-pseudo-tio-hydantoino-octowego.

Wodny roztwór 20 g kwasu pseudo-tio-hydantoino-octowego, 10 g kwaśnego siarczynu sodowego i 40 cm³ 5-normalnego ługu sodowego zadaje się wodnym roztworem 12 g chlorku miedzi i zobojętnia ługiem sodowym. Jasny jak woda roztwór wlewa się do alkoholu metylowego, odsącza się wytworzony osad, przemywa go i suszy. Otrzymuje się bezbarwny proszek, rozpuszczalny w wodzie i pęczniejący podczas rozpuszczania.

Przykład V. Kwas srebrowo- α -metylo- μ -amidotiazolo- β -octowy.

17 g kwasu α -metylo- μ -amidotiazolo- β -octowego rozpuszcza się w 100 cm³ 1-normalnego ługu sodowego i zadaje roztworem 16 g azotanu srebra w około 100 cm³ wody. Wytworzony osad odsącza się, przemywa wodą, alkoholem, eterem i suszy. Otrzymuje się biały nierozpuszczalny w wodzie

proszek, przechodzący jednak łatwo do roztworu po zadaniu alkalkjami.

Przykład VI. Kwas srebrowo-pseudo-tio-hydantoino-*m*-benzoesowy.

Roztwór 2,63 g kwasu *m*-pseudo-tio-hydantoino-benzoesowego w 15 cm³ 1-normalnego roztworu amonjaku i 10 cm³ wody, mieszając, zadaje się roztworem 1,7 g azotanu srebra w 100 cm³ wody. Do tego dodaje się 1 cm³ rozcieńczonego kwasu octowego, następnie odsącza się od wytworzonego osadu, który przemywa się wodą, alkoholem metylowym i eterem i suszy. Otrzymuje się biały proszek, który łatwo można przeprowadzić do roztworu przez dodanie etyleno-dwuaminy lub amonjaku.

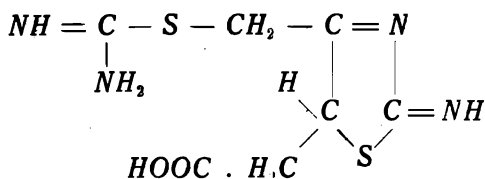
Przykład VII. Miedzio-*p*-oksy-fenilo-pseudo-tio-hydantoina.

Roztwór 2,08 g *p*-oksy-fenilo-pseudo-tio-hydantoiny w 4 cm³ 5-normalnego ługu sodowego i 20 cm³ wody, mieszając, zadaje się roztworem 1,75 g chlorku miedzi w 100 cm³ wody. Mieszaninę ogrzewa się przez 20 min na łaźni wodnej, zakwasza się 2 cm³ rozcieńczonego kwasu octowego i odsącza. Osad po przemyciu wodą, alkoholem metylowym i eterem, suszy się. Otrzymuje się szaro-niebieski bezpostaciowy proszek, który można przeprowadzić do roztworu przy pomocy etyleno-dwuaminy, dwuetylo-aminy lub alkalkjów.

Przykład VIII. Kwas α -srebrowo-pseudo-tio-hydantoino-propionowy.

Roztwór 1,88 g kwasu α -(pseudo-tio-hydantoino)-propionowego w 2 cm³ 5-normalnego ługu sodowego i 20 cm³ wody, mieszając, zadaje się roztworem 1,7 g azotanu srebrowego w 100 cm³ wody. Osad się odsącza, przemywa wodą, alkoholem metylowym, eterem i suszy. Otrzymuje się czysto biały nierozpuszczalny w wodzie proszek, który przy pomocy alkalkjów, węglanu alkalicznego lub zasad azotowych można przeprowadzić do roztworu.

Przykład IX. 3,5 cz. wagowych bromowodorku tiazolu o wzorze:



1,1 cz. wagową kwaśnego siarczynu sodowego i 12 cz. wagowych 5-normalnego ługu sodowego rozpuszcza się w 30 cz. wagowych wody. Do roztworu tego, mieszając, dodaje się roztwór 4,14 cz. wagowych krystalizowanego chlorku złotowo-potasowego w 15 cz. wody. Mieszaninę alkaliczuje się i po pewnym czasie, mieszając, dodaje się rozcieńczonego kwasu octowego. Wytwarzający się przytem osad odsącza się, przemywa wodą, alkoholem metylovym, eterem i suszy. Otrzymuje się jasno-żółty nierozpuszczalny w wodzie proszek, który można rozpuścić w wodzie przy pomocy alkaliów i zasad azotowych.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania zespolonych związków metalowych szeregu tiazolowego, znamienny tem, że związki tiazolowe, zawierające podstawniki kwaśne, wytwarzające sole, względnie produkty podstawienia takich związków wprowadza się zwykłemi metodami w reakcję z solami metali, względnie solami podwójnemi, tlenkami lub wodorotlenkami metali, i ewentualnie otrzymywane związki metalowe przeprowadza się w sposób zwykły w sole alkaliczne lub sole zasad organicznych.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski.
rzecznik patentowy.