

URZĄD PATENTOWY

C07c 125/06



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 26830.

Kl. 12 o, 17/01.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel
(Bazyleja, Szwajcaria).

Sposób wytwarzania związków rtęciowych szeregu uretanowego.

Zgłoszono 11 października 1935 r.

Udzielono 25 czerwca 1938 r.

Pierwszeństwo: 3 listopada 1934 r. (Szwajcaria).

Wykryto, że można otrzymywać związki rtęciowe szeregu uretanowego, jeśli na uretany alifatyczne, zawierające w cząsteczce co najmniej jedną nienasyconą resztę alkylową, działa się środkiem rtęciującym. Reszta nienasycona może się znajdować zarówno przy azocie, jak i przy tlenie.

Rtęciowanie przeprowadza się celowo w roztworze wodnym lub alkoholowym, przy czym na powyższe uretany działa się solami rtęci o wzorach $x - Hg - x$ albo $x - Hg - OH$ w stanie gotowym lub w chwili powstawania; litera x oznacza resz-

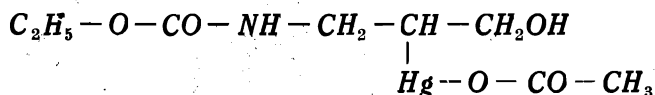
tę kwasową, która może należeć do szeregu alifatycznego, jak np. resztę kwasu octowego, propionowego, winowego albo dwupodstawionych ksantyn, jak teofiliny i teobrominy.

Przy użyciu normalnych soli rtęciowych o wzorze $x - Hg - x$ podczas reakcji ze wspomnianymi uretanami odszczepiony zostaje równoważnik składnika kwasowego i równoważnik ten należy każdorazowo oddzielać od wytworzonego produktu końcowego. Unika się tego, jeśli zastosuje się zasadowe sole rtęci o wzorze $x - Hg - OH$ względnie 1 mol tlenku rtęciowego i 1 mol

równoważnika składnika kwasowego albo 1/2 mola tlenu rtęciowego i 1/2 mola normalnej soli rtęciowej.

Okazało się ponadto, że reszty kwaso-

we, jak np. resztę kwasu octowego w octanie *N* - alylo - etylo - uretano - rtęciowym o wzorze



można później zastąpić resztą dwupodstawionej ksantyny, jak np. teofiliny.

Związki, wytworzone według wynalazku niniejszego, wyróżniają się swym działaniem diuretycznym i antyseptycznym i są dobrze znoszone przez ustrój. Mogą one znaleźć zastosowanie w lecznictwie.

Przykład I. 318 części wagowych octanu rtęciowego rozpuszcza się w wodzie i miesza ze 129 częściami wagowymi *N* - alylo - etylo - uretanu o wzorze $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$. Wytworzony roztwór ogrzewa się na kąpeli wodnej, a następnie odparowuje w próżni do sucha. Otrzymuje się olej, który po roztarciu z octanem etylu krzepnie. Otrzymany octan *N* - alylo - etylo - uretano - rtęciowy można przekrystalizować z acetonu albo octanu etylowego; krystalizuje on w postaci igieł topniejących w temperaturze 86 — 87°C. Analiza wykazuje zawartość rtęci 49,37% (obliczono 49,4%). Otrzymany związek prawdopodobnie posiada wzór podany we wstępie; jest on łatwo rozpuszczalny w wodzie. Wodny jego roztwór nawet na ciepło jest odporny na działanie ługu sodowego.

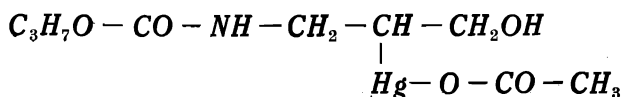
W razie gdy tę samą reakcję przeprowadzi się zamiast w roztworze wodnym — w roztworze metanolowym, to otrzymuje się odpowiedni eter metylowy jako jasno-żółty olej, łatwo rozpuszczalny w wodzie i również trwały na ciepło w obecności ługu sodowego.

Przykład II. 25,8 części wagowych *N* - alylo - etylo - uretanu, 43,2 części wagowych tlenu rtęci i 12 części wagowych kwasu octowego ogrzewa się z wodą. Po skończonej reakcji roztwór odparowuje się w próżni do sucha, a pozostałość przeraabia dalej według przykładu I.

Przykład III. 25,8 części wagowych *N* - alylo - etylo - uretanu, 43,2 części wagowych tlenu rtęci i 36 części wagowych teofiliny ogrzewa się w wodzie aż do zakończenia reakcji. Następnie odparowuje się roztwór w próżni do sucha i otrzymuje higroskopijny proszek krystaliczny. Otrzymany związek rtęciowy odpowiada przypuszczalnie wzorowi $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N} - \text{Hg} - \text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4$.

Ten sam związek można również otrzymać wprowadzając w reakcję 40,5 części wagowych związku rtęciowego, otrzymanego według przykładu I lub II, z 18 częściami wagowymi teofiliny w roztworze wodnym, a następnie odparowując roztwór w próżni do sucha. W analogiczny sposób można również otrzymać odpowiedni związek teobrominy.

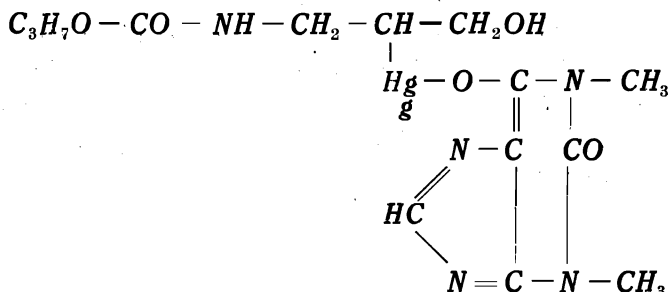
Przykład IV. 14,3 części wagowych *N* - alylo - *n* - propylo - uretanu, 10,8 części wagowych tlenu rtęciowego i 15,9 części wagowych octanu rtęciowego ogrzewa się z wodą. Po skończonej reakcji roztwór odparowuje się w próżni do sucha. Otrzymuje się olej, który wkrótce krzepnie. Otrzymany związek o wzorze



krystalizuje z octanu etylowego w postaci drobnych igieł, topniejących w temperaturze 81 — 82°C i łatwo rozpuszczalnych w wodzie.

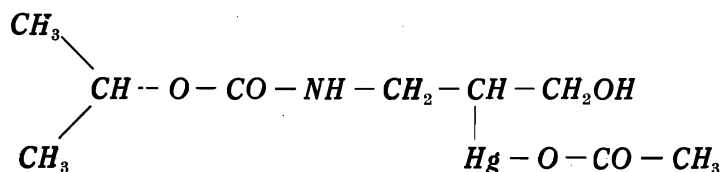
W razie gdy 21 części wagowych tego związku wprowadzi się w reakcję z 10 częściami wagowymi teofiliny w roztworze

wodnym, odparowuje się roztwór w próżni do sucha i powstały osad przekrystalizowuje następnie z wody, to otrzymuje się związek teofiliny z wyżej opisanym związkiem rtęciowym, topniejący w 77 — 78°C. Analiza wykazuje zawartość rtęci odpowiadającą przypuszczalnemu wzorowi



Przykład V. 14,3 części wagowych *N* - alylo - izo - propylouretanu (o punkcie wrzenia pod ciśnieniem 4 mm 73 — 74°C, otrzymanego z alylo - aminy i estru izo - propylowego kwasu chloro - mrówkowego), 15,9 części wagowych octanu rtęciowe-

go i 10,8 części wagowych tlenku rtęciowego ogrzewa się z wodą aż do zakończenia reakcji i przesączony roztwór odparowuje. Tak otrzymany octan *N* - alylo - izo - propylu - uretano - rtęciowy o wzorze



tworzy kryształy o punkcie topnienia 91 — 92°C. Odpowiedni związek teofilinowy, trudno rozpuszczalny w wodzie, topnieje w temperaturze 173 — 175°C.

W podobny sposób można również wytworzyć związki następujące.

Winian *N* - alylo - metylo - uretano - rtęciowy (biały higroskopijny proszek krystaliczny); winian *O* - alylo - uretano - rtęciowy (biały proszek krystaliczny o punkcie rozkładu 140°C); benzoesan *N* - alylo - etylo - uretano - rtęciowy (o punkcie rozkładu około 103 — 105°C);

winian *N* - alylo - etylo - uretano - rtęciowy (o punkcie rozkładu 143°C); azotan *N* - alylo - etylo - uretano - rtęciowy (biały krystaliczny proszek); octan *N* - *N* - dwu - alylo - etylo - uretano - rtęciowy (o punkcie rozkładu 160 — 164°C); propionian *N* - alylo - etylo - uretano - rtęciowy (olej higroskopijny); octan *N* - alylo - *n* - butylo - uretano - rtęciowy (biały krystaliczny proszek); octan *N* - alylo - izo - amylo - uretano - rtęciowy (jasnożółty olej).

Materiały wyjściowe, potrzebne do wy-

tworzenia powyższych związków, otrzymuje się jak niżej.

N - alylo - *n* - butylo - uretan (o punkcie wrzenia 86°C pod ciśnieniem 3 mm) otrzymuje się z alylo - aminy i normalnego estru butylowego kwasu chloro - mrówkowego; *N* - alylo - izo - amylo - uretan (o punkcie wrzenia 94 — 96°C pod ciśnieniem 3 mm) — z alylo - aminy i estru izo - amyloowego kwasu chloro - mrówkowego; *N* - *N* - dwualylo - etylo - uretan (o punkcie wrzenia 61 — 62°C pod ciśnieniem 3 mm) — z dwualylo - aminy i estru etylowego kwasu chloro - mrówkowego.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania związków rtęciowych szeregu uretanowego, znamieny tym, że na uretany alifatyczne, zawierające w cząsteczce co najmniej jedną nienasyconą resztę alkylową, działa się środkiem rtęciującym.

Gesellschaft für Chemische
Industrie in Basel.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.