

Warszawa, 10 lutego 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



CO7 f 3/14

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 25844.

Kl. 12 p, 1/01.

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

Sposób wytwarzania heterocyklicznych związków rtęciowych rozpuszczalnych w wodzie.

Zgłoszono 5 stycznia 1935 r.

Udzielono 6 grudnia 1937 r.

Pierwszeństwo: 6 stycznia 1934 r. dla zastrz. 1; 13 grudnia 1934 r. dla zastrz. 2—3 (Szwajcaria).

Wykryto, że można otrzymać heterocykliczne związki rtęciowe, rozpuszczalne w wodzie, działając środkami rtęciującymi na amidy kwasów pirydynokarbonowych, których azot amidowy jest podstawiony co najmniej jedną nienasyconą resztą alkylową.

Jako środki rtęciujące mogą być stosowane np. sole rtęciowe lub tlenek rtęciowy.

Przy użyciu normalnych soli rtęciowych, jak np. octanu rtęciowego, podczas reakcji z wyżej wymienionymi związkami pirydynowymi odszczepia się równoważnik kwasu, który za każdym razem musi być oddzielony od produktu ostatecznego.

Można tego uniknąć stosując — zamiast soli normalnych — zasadowe sole rtęciowe względnie mieszaninę, zawierającą na każdą cząsteczkę tlenu rtęciowego 1 równoważnik kwasu organicznego lub na każde $\frac{1}{2}$ cząsteczki tlenu rtęciowego — $\frac{1}{2}$ cząsteczki normalnej soli rtęciowej. Jako składniki kwasowe można stosować np. kwas octowy, propionowy, winowy, benzoesowy i kwasy podobne.

Heterocykliczne związki rtęciowe, rozpuszczalne w wodzie, udaje się wytworzyć stosując sam tlenek rtęciowy, przy czym otrzymane związki addycyjne można ewentualnie przez dodanie 1 równoważnika kwasu organicznego przeprowadzić w jego

sól. Jeżeli w cząsteczce materiału wyjściowego znajduje się oprócz grupy karbonylowej jedna wolna grupa karboksylowa, wówczas grupa ta może przejąć funkcję tworzenia soli.

Związki, wytworzone według wynalazku niniejszego, odznaczają się działaniem diuretycznym i antyseptycznym i są dobrze znoszone przez organizm. Winny one znaleźć zastosowanie w lecznictwie.

Przykład I. 162 części wagowe amidu alylowego kwasu pirydyno - 3 - karbonowego (o punkcie topnienia 48°C , punkcie wrzenia 180°C pod ciśnieniem 4 mm, wytworzonego z chlorku kwasu pirydyno - 3 - karbonowego i aminy alylowej) rozpuszcza się w wodzie i zadaje wodnym roztworem 310 części wagowych octanu rtęciowego. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu kilku godzin na łaźni wodnej, po czym odparowuje się ją do sucha w niskiej temperaturze. Pozostałość przekształca się z alkoholu metyloвого. Otrzymuje się związek rtęciowy w postaci białych kryształów, łatwo rozpuszczalnych w wodzie, które topnieją w temperaturze około 160°C i rozkładają się w temperaturze około 170°C . Zawartość rtęci w tym związku wynosi 45,5%; jego roztwór wodny jest odporny na działanie ługu sodowego w wysokiej temperaturze.

Powyższy związek rtęciowy można również otrzymać zadając na gorąco wodny roztwór 16 części wagowych amidu alylowego kwasu pirydyno - 3 - karbonowego 21 częściami wagowymi tlenu rtęciowego i 6 częściami wagowymi kwasu octowego.

Przykład II. Roztwór wodny 16 części wagowych amidu alylowego kwasu pirydyno - 3 - karbonowego wstrząsa się w temperaturze wrzenia w obecności 21 części wagowych świeżo strąconego tlenu rtęciowego. Po ukończonej reakcji mieszaninę reakcyjną przesącza się i roztwór wodny odparowuje w próżni. Otrzymany w ten sposób wodorotlenek rtęciowy amidu aly-

lowego kwasu pirydyno - 3 - karbonowego tworzy biały proszek krystaliczny, odporny na działanie ługu sodowego i wykazujący punkt rozkładu około 120°C . Jeżeli 3,9 części wagowych tego związku zadaje się 6 częściami objętościowymi 10%-owego kwasu octowego, wówczas otrzymuje się po odparowaniu utworzonego roztworu octanu sodowego amidu alylowego kwasu pirydyno - 3 - karbonowego związek, który pod względem swych właściwości jest zupełnie podobny do związku, otrzymanego sposobem według przykładu I.

Przykład III. Roztwór wodny 206 części wagowych amidu alylowego kwasu pirydyno - 3 - karbonowo - 2 - karbonowego (o punkcie topnienia 87°C , wytworzonego w roztworze benzenowym na zimno z bezwodnika kwasu pirydyno - 2,3 - dwukarbonowego i aminy alylowej) zadaje się na gorąco 217 częściami wagowymi tlenu rtęciowego. Tlenek rtęci przy tym rozpuszcza się i przy dalszym ogrzewaniu wydziela się hydroksy - rtęcio - alylo - amid kwasu pirydyno - 3 - karbonowo - 2 - karbonowego w postaci białej substancji, która daje się oczyszczać dokładnie przez rozpuszczanie w ługu sodowym i strącanie kwasem octowym. Otrzymany związek wykazuje punkt rozkładu około 205°C . Jak wykazała analiza, związek ten zawiera 45,3% rtęci (obrachowano 45,5%). Wolny kwas rozpuszcza się w obrachowanej ilości ługu sodowego, następnie roztwór odparowuje do sucha i suchą sól sodową oczyszcza się dalej przez rozpuszczanie i strącanie z małej ilości wody i dużej ilości alkoholu.

Sole potasowcowe związku powyższego otrzymuje się również stosując jako materiał wyjściowy sole potasowcowe amidu alylowego kwasu pirydyno - 3 - karbonowo - 2 - karbonowego.

Powyższy związek można również wytworzyć zadając na gorąco 2 części wagowe amidu alylowego kwasu pirydyno - 3 - kar-

bonowo - 2 - karbonowego w wodnym roztworze 3 częściami wagowymi octanu rtęciowego.

W sposób podobny otrzymuje się np. również octan rtęciowy amidu alylowego kwasu 6 - oksypirydyno - 3 - karbonowego (o punkcie topnienia 128 — 129°C); octan rtęciowy amidu alylowego kwasu 6 - chloropirydyno - 3 - karbonowego (o punkcie topnienia 145°C); octan rtęciowy amidu alylowego kwasu 2 - chloro - 6 - metylo - pirydyno - 4 - karbonowego (o punkcie topnienia 135 — 136°C); octan rtęciowy amidu dwualylowego kwasu pirydyno - 3 - karbonowego (bezbarwny olej); propionian rtęciowy amidu alylowego kwasu pirydyno - 3 - karbonowego (o punkcie topnienia 145°C); winian rtęciowy amidu alylowego kwasu pirydyno - 3 - karbonowego (o punkcie topnienia 85°C i o punkcie rozkładu 140°C) oraz benzoesan rtęciowy amidu alylowego kwasu pirydyno - 3 - karbonowego (o punkcie topnienia 55 — 60°C).

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie heterocyklicznych związków

rtęciowych, znamieny tym, że na amidy kwasów pirydynowych, których azot amidowy jest podstawiony co najmniej jedną nienasyconą resztą alkylową, działa się, jako środkami rtęciującymi, solami rtęciowymi.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako środek rtęciujący stosuje się — zamiast normalnych soli rtęciowych — zasadowe sole rtęciowe względnie mieszaninę, zawierającą na 1 cząsteczkę tlenu rtęciowego 1 równoważnik kwasu organicznego, lub na $\frac{1}{2}$ cząsteczki tlenu rtęciowego — $\frac{1}{2}$ cząsteczki normalnej soli rtęciowej.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 2, znamienna tym, że jako środek rtęciujący stosuje się tlenek rtęci i ewentualnie utworzony następnie związek addycyjny przeprowadza się przez dodanie 1 równoważnika kwasu organicznego w jego sól.

Gesellschaft
für Chemische Industrie
in Basel.

Zastępca: M. Skrzykowski,
rzecznik patentowy.