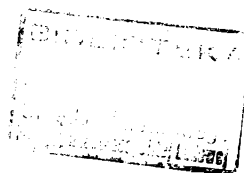


URZĄD PATENTOWY



CO7 d 51/20



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21890.

Kl. 12 p, 7/01.

Chemische Fabrik von Heyden Aktiengesellschaft
(Radebeul-Dresden, Niemcy).

Sposób wytwarzania podstawionych kwasów barbiturowych.

Zgłoszono 24 maja 1934 r.

Udzielono 19 sierpnia 1935 r.

Pierwszeństwo: 3 czerwca 1933 r. (Niemcy).

Wykryto, że jednopodstawione przy węglu kwasy barbiturowe można wprowadzać w reakcję z chlorowco - pirydynami albo ich pochodnymi tak, aby atom chlorowca, umieszczony w rdzeniu pirydynowym, wydzielał się wraz z atomem wodoru, znajdującym się w położeniu 5 w kwasie barbiturowym, w postaci chlorowco - wodoru, podczas gdy reszta pirydynowa wchodzi do cząsteczki kwasu barbiturowego, tworząc C,C - dwupodstawione kwasy barbiturowe.

Takie C,C-dwupodstawione kwasy barbiturowe, które mogą być następnie podstawione przy azocie, otrzymuje się, np. ogrzewając do wyższych temperatur 5- lub 1,5- albo 1,3,5- podstawione kwasy barbiturowe z chlorowco-pirydyną ewentualnie w obec-

ności rozpuszczalnika lub środka zawieszającego, przyczem odszczepiony chlorowco-wodór zostaje związany przez drugą cząsteczkę chlorowco - pirydyny lub w inny sposób.

Przykład I. Z roztworu 80 części wagowych chlorowodoru γ -bromo-pirydyny w 200 częściach objętościowych wody przez dodanie roztworu węgla sodowego wydziela się wolną γ -bromo-pirydynę i wyciąga ją zapomocą 300 części objętościowych ksylenu. Ksyleneowy roztwór γ -bromo-pirydyny suszy się nad chlorkiem wapnia i dopóty gotuje z 26 częściami wagowymi kwasu etylo-barbiturowego pod chłodnicą zwrotną, aż po przejściu częściowym rozpuszczeniu wydzieli się czerwono zabarwiona

masa krystaliczna. Masę tę, po zlanu ksylenu, przemywa się eterem i suszy, poczem rozpuszcza ją w wodzie, zawierającej kwas solny, poddaje działaniu węgla odbarwiającego i przesącza. Z przesączu, po zobojętnieniu zapomocą roztworu węglanu sodowego, strąca się kwas 5- γ -pirydylo-5-etylo-barbiturowy, który można oczyścić przez przekrystalizowanie z wody. Tak otrzymane białe kryształy są rozpuszczalne w rozcieńczonych kwasach i alkaliach, jak również w gorącym alkoholu; bardzo trudno się rozpuszczają w eterze, acetonie, benzenie i chloroformie. Z gorącego alkoholowego roztworu działaniem roztworu etylanu sodowego wydziela się sól sodową łatwo rozpuszczalną w wodzie.

Przykład II. W razie zastosowania zamiast chlorowodoru 4-bromopirydyny, jak w przykładzie I, chlorowodoru 4-chloropirydyny, to przy takim samym postępowaniu otrzymuje się ten sam kwas pirydylo-etylo-barbiturowy.

Przykład III. 30 części wagowych kwasu etylo-barbiturowego i 31 części wagowych 4-bromo-pirydyny ogrzewa się w 150 częściach wagowych dwumetylo-aniliny w ciągu $\frac{1}{4}$ godziny w temperaturze 150 — 160°C. Po ostygnięciu masę reakcyjną rozcieńcza się eterem i wstrząsa z roztworem sody. Z alkalicznego roztworu po zakwaszeniu kwasem octowym wydzielają się obfite ilości kwasu pirydylo-etylo-barbiturowego.

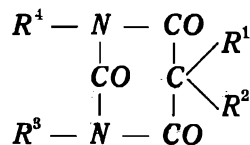
Przykład IV. Równe części wagowe 4-bromo-pirydyny i kwasu 1-metylo-5-etylo-barbiturowego ogrzewa się na łaźni wodnej aż do wytworzenia jednolitego roztworu (stopu). Bez dalszego doprowadzania ciepła temperatura wzrasta powyżej 100°C i cała masa krzepnie. Po ostygnięciu rozpuszcza się ją w wodzie, zakwasza kwasem solnym do odczynu kwaśnego w obecności wskaźnika kongo, poddaje działaniu małej ilości hydrosiarczynu sodowego i węgla odbarwiającego oraz sączy. Przesącz alkalizuje się sodą, wstrząsa z eterem w celu usunięcia za-

nieczyszczeń żywicowatych, a następnie zakwasza kwasem octowym. Wydziela się przytem z dobrą wydajnością kwas 1-metylo-5-pirydylo-barbiturowy o punkcie topnienia (po przekrystalizowaniu z wody) 150°C.

Przykład V. Mieszaninę 17 części wagowych kwasu etylo-barbiturowego i 20 części wagowych 2-chloro-5-nitro-pirydyny ogrzewa się w ciągu $\frac{1}{4}$ godziny w temperaturze 210 — 230°C, przyczem wydziela się chlorowódor. Ostygly stop wyciąga się wrzącym lodowatym kwasem octowym, dodaje węgla odbarwiającego i sączy. Z przesączu podczas ostygnięcia krystalizuje się z obfitą wydajnością kwas 5-etylo-5-nitro-pirydylo-barbiturowy o punkcie topnienia 245°C. Kwas ten zapomocą chlorku cynawego i kwasu solnego daje się łatwo zredukować na odpowiedni związek aminowy, topniejący w 270°C.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania kwasów barbiturowych o wzorze ogólnym



w którym litera R^1 oznacza resztę pirydynową ewentualnie podstawioną, R^2 — resztę węglowodorową, litery zaś R^3 i R^4 — wodór lub reszty węglowodorowe, znamieny tem, że kwasy barbiturowe, posiadające jeszcze ruchliwy atom wodoru przy węglu 5, wprowadza się w reakcję z chlorowcopirydynami albo ich pochodniami.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że na jedną gramocząsteczkę kwasu barbiturowego stosuje się co najmniej dwie gramocząsteczki chlorowco-pirydyny.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamieny tem, że 4-chlorowco-pirydynę wpro-

wadza się w reakcję z 5-, 1,5- albo 1,3,5- podstawionemi kwasami barbiturowemi w obecności środków, wiążących chlorowco-wodór.

4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że 4-chlorowco-pirydynę stapia się z 5-, 1,5- albo 1,3,5 - podstawionemi kwasami barbiturowemi.

5. Sposób według zastrz. 1, znamieny

tem, że 2-chlorowco-pirydyny stapia się z 5-, 1,5- albo 1,3,5- podstawionemi kwasami barbiturowemi.

Chemische Fabrik
von Heyden
Aktiengesellschaft.
Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.