



PATENTNA ISPRAVA

BROJ 1587

Na osnovu ^{Zakona} Uredbe o Zaštiti Industrijske Svojine a po rešenju od 11.

avgusta 1923 god. gospodi

Dr George Kereszly i

Dr Emil-u Wolf-u

hemikarima u Budimpešti

dat je patent u obimu priloženog patentnog spisa.

Beograd, 15. decembra 1923 god.

PREDSEDNIK UPRAVA ZA ZAŠTITU
INDUSTRIJSKE SVOJINE:

G. Cukanec



PATENTNI SPIS BR. 1587.

Dr. Georg Kereszty i Dr. Emil Wolf, hemičari, Budimpešta.

Postupak za proizvod čvrstog bazisnog magneziumhipoklorita.

Prijava od 25. aprila 1921.

Važi od 1. marta 1923.

Pravo prvenstva od 19. aprila 1919. (Ugarska).

Do sad je proizvodjen bazisni magnezium hipoklorit reakcijom subhlorne kiseline, ili alkalnog hipoklorita sa magnezium-oksikom, pošto su pokušaji, koji su težili da prestave dotično jedinjenje prostim upuštanjem hlora u suspenziju magnezijum-oksida ostali bezuspešni.

Lungeovi pokušaji nisu uspeli, pošto alkalitet magneziuma nije dovoljan, da izazove željenu reakciju.

Naši su opiti pokazali da je Merkova pretpostavka pogrešna, naime, izgleda da je Merk vazda upotrebljavao premnoge hlora. Jer ako se u suspenziju magnezijuma uvede hlor pod takvim okolnostima, da na molekil obrazovanog magnezium hipoklorita dodju dva molekila magneziuma-oksida, onda se skoro ceo proizvod reakcije rastvara u vodi.

U ovakim okolnostima zaisa ne dobivamo onaj nerastvoran bazisni magnezijum hipoklorit, koji je Merk tražio,

Ako se na protiv uvodi hlor u suspenziju magnezijum oksida pod takvim okolnostima da na 1 molekil obrazovanog normalnog magnezijum hipoklorita dodju 3 molekila magnezijum oksida, onda već postaje čvrst bazisan magnezijum-hipoklorit, u kome su od prilike 14% od uvedenog hlora ušli u obliku „aktivnog hlora“. Ostala količina hlora nalazi se još uvek u rastvoru tako, da talog sadrži samo manji deo hlora.

Dalji pokušaji su pokazali da je dalje iskorišćenje bolje, ako se količina magnezium-

oksida povećava u razmeri prema obrazovanom magnezium hipokloritu i to do 5 molekila najbolje do 5 1/2 molekila magnezium oksida, gde u poslednjem slučaju ulaze već oko 75% uvedenog hlora u talog kao aktivni hlor.

Od značaja su za pojačavanje iskorišćenja još druge dosadašnjim opažanjima protivrečne mere. Iskorišćenju pak smeta obrazovanje hlorata, koje se istovremeno javlja sa obrazovanjem hipoklorita. Lunge predlaže da se obrazovanje hlorata spreči tim, što se hlor uvodi na što je moguće nižoj temperaturi od prilike na 6°. Na suprot tome mi smo ustanovili, da se zadržavajući gornje pomenute odnose temperature može za vreme uvođenja hlora održati mnogo više iznad 0°, šta više preko 15° a da ne nastupi moguća bojazan za obrazovanje hlorata. Na protiv izlazi čudna činjenica, da uvođenje hlora na višoj temperaturi, od prilike 20—22°, znatno pomaže prelazu hlora u čvrsti talog, kao što pokazuje uporedjenje kod dole pokazanih primera 2 i 3.

Kao što je već spomenuto zadržavajući najpogodnije količine i temperaturske odnose, možemo pri upuštanju hlora od istog dobiti u talogu kao „aktivni hlor“ samo oko 75%.

Mi smo pak ustanovili da se stvarno može cela količina hlorata preneti u talog, ako se, posle uvođenja hlorata obrazovana nastupana reakciona smeša bude za duže vreme od prilike nedelju dana mešala. Posle ovog vremena jedva da što rastvor, koji se nalazi

iznad taloga sadrži red „aktivnog hlora“. Količina za ovo vreme obrazovanog hlorata, vrlo je mala, ako se reakciona smeša za vreme pauze držala u mraku.

Iznenadjuje i jako pada u oči činjenica, što se tok ove poslednje reakcije, na ime prelaz aktivnog hlora iz rastvora u talog, može vrlo mnogo ubrzati zagrevanjem, a da se ne moramo bojati nekog zamašnjeg obrazovanja hlorata. Na primer dovoljno je, da se reakciona smeša posle uvođenja hlora postepeno zagreva do 80° za vreme od 6—8 časova da bi se preneo skoro ceo hlor u talog.

Valja zapaziti, da je kod svih naših opita količina postalog hlorata odredjivana, ali ovo je se pokazalo držeći se označenih uslova u tako maloj količini da se o njoj u primeni ne misli.

Novim se postupkom iskorišćuju osnovne materije skoro sa teorijskom potpunošću, pri čem nije potrebno ni hladjenje ledom, niti upotreba električnih uredjenja.

Primeri:

1. 780 g. magnezium oksida suspenduju su se samo u 10 litara vode a na temperaturi od 10—16° C. uvode se 760 gr. hlora stalno mešajući za vreme od 17 časova. Mešanje se produžuje posle uvođenja hlora sve do nestanka hlornog mirisa. Odnosi količina odgovaraju dvama molekulima magnezium-oksida na jedan molekul obrazovanog magnezium-hipohlorita.

Pošto se upušta hlor, skoro se sav magnezium rastvori. Aktivna sadržina hlora filtrata jeste oko 4.38%. Količina hlorata je minimalna.

2. U suspenziji od 4200 gr. magnezium-oksida uvodi se u 20 litra vode suspendirani i na 5—10° C. temperature, 2000 gr. hlora stalno mešajući za vreme od 17 sati a mešanje se nastavlja dok nestane hlornog mirisa.

Iz analize mora izlaziti da se oko 21% aktivnog hlora nalazi u taloga i oko 79% u rastvoru. Čvrsti bazišni magnezijum hipoklorit prema tome stvarao se u neznatnoj količini. Jedva da se nešto hlorata stvorilo.

Ovaj opit izveden je sa istim količinama kao pod 2, s tom razlikom što je upuštanje

hlora bilo na 20%. Aktivna sadržina hlora u reakcionoj masi, kako rastvora tako i taloga iznosila je 7. 6% od celokupnog hlora, otišlog u talog bazisnog hipoklorita.

Reakciona smeša dobivena po opitu 3 t. j. talog sa rastvorom zagrevan je, pošto je hlor upušten i mešan je do nestanka hlornog mirisa, za vreme od 6 časova na 80°. U 100 cm³ filtrata nalazio je se samo 0.23 gr. aktivnog hlora kao hipoklorita i 0.25 gr. kao hipoklorita i hlorita, tako da je na hlorit padalo svega 0.01 gr. „aktivnog hlora“. Talog je pokazao posle sušenja sadržaj i od 34, 2% aktivnog hlora.

Posle uvoda hlora, odnosno zagrevanja, dobiveni čvrsti bazisni magnezium-hipoklorit se proredi, ključalom vodom dobro ispere i osuši. Kvalitet produkta zavisi od sušenja, koje se mora oprezno i bez ugljene kiseline vršiti.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za proizvodjenje čvrstog magnezium hipoklorita, naznačen time, što se hlor uvodi u suspenziju magnezium oksida tako, da na jedan molekul obrazovanog magnezium hipoklorita dolaze više od dva molekula magnezium oksida.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se količina hlora u odnosu na magnezium oksid odmerava tako, da na jedan molekul obrazovanog hipoklorita dolaze 5—6 molekula magnezium oksida.

3. Postupak po zahtevima 1 ili 2 naznačen time što se upuštanje hlora vrši na temperaturi preko 15°C.

4. Postupak po zahtevima 1 ili 2 odnosno 3, naznačen time, što se posle unošenja hlora, reakciona smeša ostavlja da stoji duže vreme posle odvajanja taloga sa rastvorom, dok „aktivni“ hlor, koji se u talogu ne nalazi, prelazi većim delom u talog.

5. Postupak po zahtevu 1 ili 2 odnosno 3, naznačen time, što se reakciona masa, pošto se završi upuštanje hlora, nekoliko časova zagreva pre odvajanja taloga i točnosti, da bi aktivni hlor, koga ima u rastvoru prevela u talog.

IZVOD IZ ~~UREDBE~~ ^{Zakona} O ZAŠTITI INDUSTRIJSKE SVOJINE.

§ 19. Patent traje najviše do 15 godina. Ovaj rok počinje teći od dana objave prijavljenog pronalaska u Glasniku Uprave, za Zaštitu Industrijske Svojine (§ 93.) — Dopunski patent gubi važnost zajedno sa osnovnim patentom. Ali se dopunski patent može zadržati kao samostalan, ako se osnovni patent oduzme, poništi ili ga se vlasnik odreče. U tom slučaju takav patent ne može trajati više nego što bi trajao osnovni patent. U pogledu prestanka i u pogledu plaćanja godišnjih taksa za dopunski patent, koji je postao samostalnim, važi sve ono, što i za osnovni patent.¹

iz § 31. Patent prestaje: 1. Po isteku vremena za koje su godišnje odnosno naknadne takse blagovremeno plaćene, a najdalje za petnaest godina od dana objave patentne prijave u Glasniku (§ 19.); 2. kad se pavo patenta ekspropriše (§ 20.), onda prestaje ceo patent ili samo ekspropisani deo; 3. kad se vlasnik patenta svoga prava odriče. Nu ako se odreče samo pojedinih delova patenta, patent će ostati u važnosti u pogledu ostalih delova, ako su oni i pored toga sposobni da budu predmet patenta; 4. u slučaju spora kad rešenje Uprave za Zaštitu Industrijske Svojine o prestanku patenta postane izvršnim.

iz § 75. Svi oni, koji ne stanuju u našoj zemlji, a traže ili imaju kakvo pravo industrijske svojine ili učestvuju kao parničari u sporu o takvom pravu, moraju imati punomoćnika koji stanuje u našoj zemlji. — Saopštenja izvršena punomoćniku imaju iste pravne posledice kao da su izvršena i samom vlastodavcu.

§ 143. Kao povreda patenta smatraće se, ako ko u vidu zanimanja bez odobrenja vlasnika patenta, ili inače bez pravnog osnova izradjuje predmet tuđeg zaštićenog patenta, ili ga pušta u saobraćaj ili prodaje ili ga u svome preduzeću upotrebljava ili pri izradi primenjuje tuđi

¹ Za patente, koji su preneseni u smislu § 162: Trajanje patenata datih u Beču računaće se od dana njihove objave od strane patentne Uprave u Beču, a patenata datih u Budimpešti računaće se od dana prijema prijave u patentnoj Upravi u Budimpešti i traju najviše petnaest godina, u koji će se rok uračunati i proteklo vreme njihovog trajanja.

patentirani postupak. — Isto tako smatraće se kao povreda kad ko nespravno proširi upotrebu svoga prava datog u § 14 ovog ~~Uredbe~~ ^{Zakona}. — Ako je u pitanju pronalazak, koji se sastoji u postupku pri izradi kakve nove materije, zakonska je pretpostavka, dok se protivno ne dokaže, da je svaka materija iste kakvoće izradjena po patentiranom postupku za izradu.

iz § 155. U ovoj ~~Uredbi~~ ^{Zakonu} propisane takse naplaćuju se u korist državnju po propisima zakona o taksama Kraljevine Srbije od 31. marta 1911. god.

Tako:

Za prijavu svakog patenta plaća se prijavna taksa od 50 dinara.

Osim toga za svaki osnovni patent plaća se godišnja taksa prema vremenu za koje se zaštita patenta traži i to:

za 1. godinu .	50 din.	za 9. godinu .	280 din.
" 2. " .	60 " "	" 10. " .	360 " "
" 3. " .	70 " "	" 11. " .	440 " "
" 4. " .	90 " "	" 12. " .	520 " "
" 5. " .	120 " "	" 13. " .	600 " "
" 6. " .	160 " "	" 14. " .	680 " "
" 7. " .	200 " "	" 15. " .	760 " "
" 8. " .	240 " "		

Godišnje takse plaćaju se unapred bar za godinu dana računajući od dana objave prijave (§ 93) u Glasniku Upravinom, a mogu se odmah platiti i za više ili za svih 15 godina.

Godišnje takse za drugu godinu i za ostalih 15 godina moraju se polagati do isteka vremena, za koje je dotle taksa plaćena, a najkasnije za tri meseca po isteku toga roka. Uz ovu naknadnu uplatu godišnjih taksa platiće se još 20 dinara na ime naknadne takse.

Godišnje takse može uplaćivati svako lice. Za dopunske patente mora se osim takse za prijavu platiti za sve vreme trajanja njihove važnosti, najviše dok važi osnovni patent, jedanput za svagda taksa od 100 dinara.

Ako se dopunski patent proglašuje samostalnim patentom, plaćaju se godišnje takse kao i za osnovne patente.

¹ Pravo lica, koje je isti pronalazak već upotrebljavalo u vreme prijave.

Gornje takse povećane su od 15/II. 1923 god. na 100%



47/919-181

Case 24.



SZABADALMI OKIRAT

82272

SZÁM

A M. KIR. SZABADALMI BIRÓSÁG

U^r Kereszty György
és U^r Walf Emil vegyészek
budapesti lakosoknak

~~az ehhez az okirathoz fűzött leírás és rajz alapján~~

*"Gyárás szilárd bazikus magne-
ziumbiszulfit előállítására"*

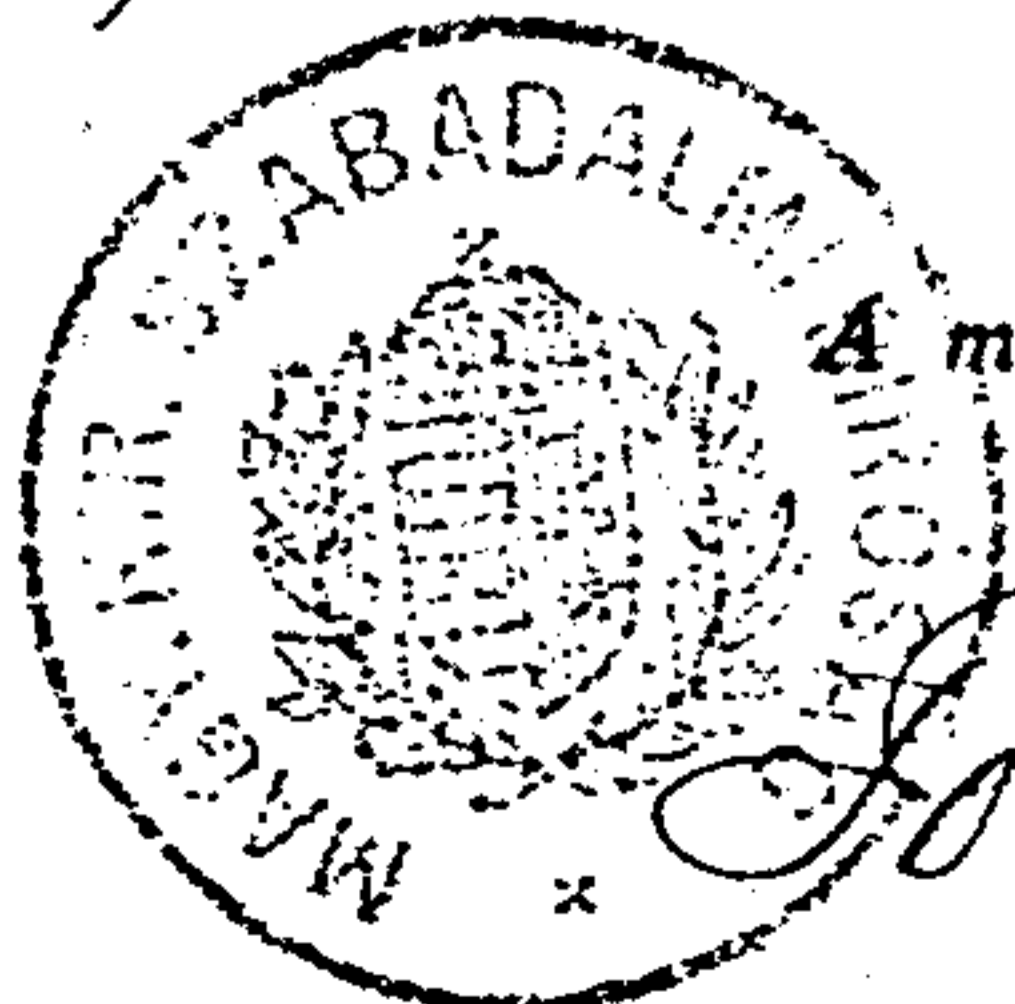
cimű találmányra.....szabadalmat adott.

A találmány bejelentésének napja: 19¹⁹ év *április* hó *19* iké

A szabadalom időtartamának kezdete: 19¹⁹ év *április* hó *19* iké

.....-i elsőbbsége: 19..... év..... hó.....

Budapest, 19²² évi *szepember* hó *14* é.n.



A m. kir. szabadalmi bíróság:

Jompéry Károly
elnök.

2 1261-2.

Szabadalmi díjak.

Az 1895. évi XXXVII. t.-cikknek az 1920. évi XXXV. t.-cikk folytán módosított 45. §-a:

Minden szabadalomért, valamint pótszabadalomért a bejelentéssel egyidejűleg 200 K bejelentési díj fizetendő.

A leírásnak a 32. §-a értelmében megengedett módosításáért 50 K díj fizetendő.

Ezenkívül minden szabadalomért az igénybevett oltalom tartamára való tekintettel a következő évi díjak fizetendők:

Az első évre	200 K
A második évre	100 „
A harmadik évre	150 „
A negyedik évre	200 „
Az ötödik évre	250 „
A hatodik évre	300 „
A hetedik évre	400 „
A nyolcadik évre	500 „
A kilencedik évre	600 „
A tizedik évre	800 „
A tizenegyedik évre	1000 „
A tizenkettedik évre	1200 „
A tizenharmadik évre	1500 „
A tizennegyedik évre	2000 „
A tizenötödik évre	2500 „

Pótszabadalomért, amennyiben az önálló szabadalomra át nem változik (17. §.), a szabadalom egész tartamára a bejelentési díjon kívül 400 K díj csak egyszer fizetendő.

Az évi díjak évenként előre esedékesek és vagy évenként, vagy több évre, vagy mind a 15 évre lefizethetők.

Az első évre járó díj legkésőbb a találmány bejelentésének közzététele napját követő 60 nap alatt fizetendő, mert különben a találmány bejelentése visszavontnak tekintendő.

A 2—15. évi díjak legkésőbbben a lejáratot követő 60 nap alatt fizetendők.

Az évi díjak lejárától számítandó 30 nap után teljesített fizetésen kívül még 20%, de legalább is 40 K pótdíj jár.

A szabadalmi díj évenként április hó 19 napján
a m. kir. szab. állampénztárnál fizetendő.

OCTROOIRAAD



NEDERLAND.

OCTROOIBEWIJS.

OCTROOI N^o. 8660

KLASSE N^o. 8 i GROEP 2 .

De Octrooiraad verklaart dat een Octrooi verleend is aan:
Dr. Georg von Kereszty en Dr. Emil Wolf, beiden te Budapest (Hongarije)-----

Voor: Werkwijze ter bereiding van bleek- en desinfectiemiddelen-----

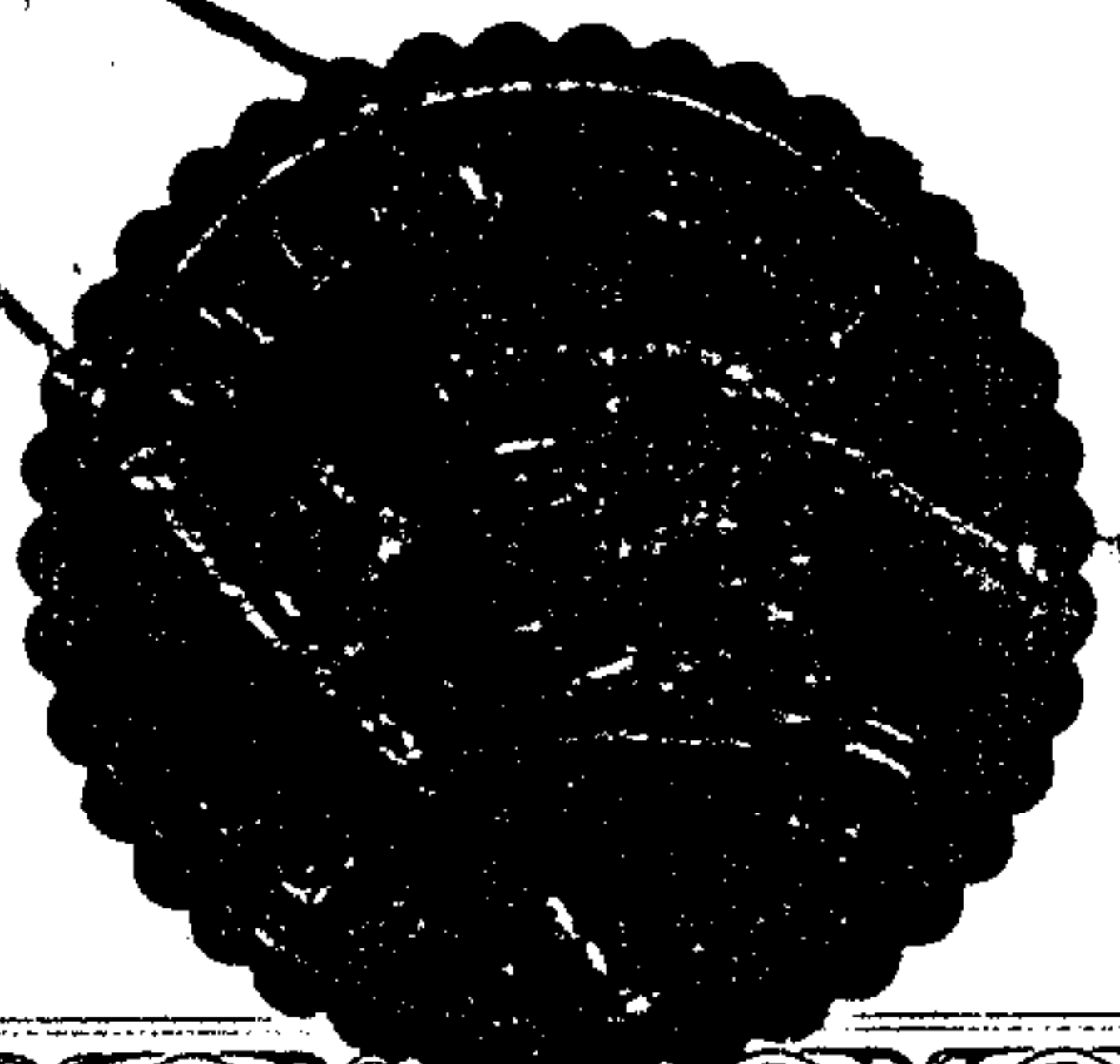
waarvan eene beschrijving met-teekening aan dit bewijs is gehecht,
onder Nummer 8660

en dagteekening van 20 December 19 22 ,
ingevolge de aanvraag ingediend op 28 April 19 20 ,
des na middags ten 3 uur, -minuten, met recht van voorrang
sedert 12 Juli 19 19 , *gegrond op eene aanvraag om*
octrooi op 12 Juli 19 19 *gedaan in Hongarije*-----

De bescherming krachtens dit octrooi kan zich uiterlijk uitstrekken
tot en met den 19den December 1900 *zeven en dertig*

uitgereikt den 23sten Maart 19 23 .

De Octrooiraad,



[Handwritten signature]
Voorzitter.

JAARCIJNZEN.

Om dit octrooi in stand te houden moet jaarlijks een bij de wet vastgesteld bedrag bij het Bureau voor den Industrieelen Eigendom te 's-Gravenhage worden betaald en wel:

			(Gulden)
de 1 ^{ste} maal op den	31 Januari	19 23	f 60.
» 2 ^{de} » » »	31 December	19 23	f 60.
» 3 ^{de} » » »	» »	19 24	f 60.
» 4 ^{de} » » »	» »	19 25	f 80.
» 5 ^{de} » » »	» »	19 26	f 80.
» 6 ^{de} » » »	» »	19 27	f 80.
» 7 ^{de} » » »	» »	19 28	f 100.
» 8 ^{ste} » » »	» »	19 29	f 100.
» 9 ^{de} » » »	» »	19 30	f 100.
» 10 ^{de} » » »	» »	19 31	f 120.
» 11 ^{de} » » »	» »	19 32	f 120.
» 12 ^{de} » » »	» »	19 33	f 120.
» 13 ^{de} » » »	» »	19 34	f 140.
» 14 ^{de} » » »	» »	19 35	f 140.
» 15 ^{de} » » »	» »	19 36	f 140.

Bij betaling na den vervalldag is eene verhooging van f 5.— verschuldigd, welke verhooging bij betaling later dan eene maand na den vervalldag op f 25.— wordt gebracht.

Uiterste betalingsdag 3 maanden na den vervalldag.

Indien de bedragen niet op den uitersten betalingsdag zijn voldaan, is het octrooi onherroepelijk vervallen.

Betaling vóór den vervalldag is toegelaten.

Voor aanvullingsoctrooien behoeft alleen de eerste maal betaald te worden, tenzij zij tijdens hun duur in hoofdoctrooien veranderen.

N. B. De genoemde bedragen zijn gegrond op de tegenwoordige wet.

OCTROOI N^o. 8660.

OCTROOIRAAD

KLASSE 81. GROEP 2.



DR. GEORG VON KERESZTY EN DR. EMIL WOLF,
beiden te Budapest (Hongarije).

NEDERLAND.

Werkwijze ter bereiding van bleek- en desinfectiemiddelen.

Aanvraag No. 14660 Ned., ingediend 28 April 1920, 3 u. n.m.; openbaar gemaakt 15 April 1921;
voorrang van 12 Juli 1919 af (Hongarije); dagteekening 20 December 1922.

De uitvinding heeft betrekking op werkwijzen ter bereiding van bleek- en desinfectiemiddelen en berust op de waarneming, dat het op zichzelf onoplosbare, 5 basische magnesium hypochloriet (Cross en Bevan, Chem. News 1888, blz. 40) door bicarbonaatoplossingen ontleed wordt en dat daarbij het actieve chloorgehalte van het praeparaat in de oplossing wordt 10 overgevoerd.

Om hypochlorietoplossingen van deze soort snel en zonder bijzondere hulpmiddelen te kunnen bereiden, wordt basisch magnesiumhypochloriet en alkalibicarbonaat, bij voorkeur kaliumbicarbonaat, in 15 drogen toestand gemengd. Dergelijke mengsels zijn practisch onbeperkt duurzaam, blijven ook in den vorm van tabletten gemakkelijk te verwrijven en geven met 20 water in korten tijd een neutrale, duurzame hypochlorietoplossing.

Voorbeeld.

1 gewichtsdeel basisch magnesium hypochloriet, dat ongeveer 26% actief chloor 25 bevat, wordt met 3 gewichtsdeelen droog natriumbicarbonaat vermengd.

Het zoo bereide mengsel wordt b.v. met water bedeed en omgeschud, waarbij de 30 eerst ontstaande bicarbonaatoplossing het basische magnesium hypochloriet met een afnemende snelheid ontleedt. Na tien minuten zijn reeds 50%, na 4 dagen 90% van het actieve chloor van het praeparaat 35 in de oplossing overgegaan; dit chloor werkt geenszins etsend en blijft in voor het gebruik gereede oplossingen meerdere weken bestaan.

Duurzame, droge praeparaten ter snelle 40 bereiding van hypochlorietoplossingen werden tot nu toe steeds met chloorkalk als dragende stof voor het chloor bereid; tengevolge van de betrekkelijk geringe bestendigheid der kalkhypochlorieten bezaten ook de praeparaten, die deze stoffen 45 bevatten, geen voldoende duurzaamheid;

de onbestendigheid werd nog verhoogd doordat als ontledende stoffen min of meer wateraantrekkende, zure zouten, 50 zooals bisulfaat, zure phosphaten en derg. werden toegepast, welke meestal ook uit een therapeutisch oogpunt minder onschadelijk waren dan de bicarbonaten.

Wel wordt in de Fransche Octrooi-schriften 484392 en 476643 het gebruik 55 van bicarbonaat in verbinding met natriumhypochloriet, resp. chloorkalk voorgeslagen: noch het eene, noch het andere maken er van gewag, dat magnesiumhypochloriet zich ook tot dit doel eigent. Juist door 60 dit te gebruiken, verkrijgt men een veel bestendiger product.

Het nieuwe droge praeparaat biedt de zekerheid, dat de uit het mengsel ontstane oplossing, zelfs bij onnauwkeurige doseering of gedeeltelijke ontleding der afzonderlijke bestanddeelen, steeds vrij zal zijn 65 van bijtende werking. Met de bekende droge praeparaten was dit niet het geval; in het versch bereide praeparaat moesten 70 de oplosbare chloorkalk en het oplosbaar ontledingsmiddel zich juist in evenwicht bevinden. om een zure of alkalische bijtende inwerking te voorkomen; zoo gauw echter ten gevolge van onjuiste doseering 75 of atmosferische invloeden een der beide bestanddeelen overwoog, vond ook een dienovereenkomstige bijtende inwerking plaats. Deze mogelijkheid is bij het nieuwe droge praeparaat buitengesloten, daar noch 80 een overvloed van opgelost bicarbonaat, noch een overvloed van het op zichzelf onoplosbare magnesiumhypochloriet een bijtende werking kan uitoefenen.

85

Conclusie.

Werkwijze ter bereiding van duurzame bleek- en desinfectiepraeparaten, bestaande in het vermengen van vast, basisch magnesiumhypochloriet met droge alkalibicarbonaten. 90

Verkrijgbaar bij het Bureau voor den Industrielen Eigendom te 's-Gravenhage.
Prijs per ex. f. 0,60.

RECHT VAN EIGENDOM
1 111111



LISTINA PATENTOVÁ

ČÍSLO 12591

Na základě zákona patentového ze dne 27. května 1919, čís. 305 sb. z. a nař.,
byl firmě

"Chinoin" Fabrik chemisch-pharmazeutischer Produkte

A.G./Dr.v.Kereszty & Dr.Wolf/, U j p e s t,

udělen patent v rozsahu připojeným spisem patentovým vymezeném.

V Praze, dne 6. února 1924.

PATENTNÍ ÚŘAD REPUBLIKY ČESKOSLOVENSKÉ.

President:

Měny



Třída 12 a.

Vydáno 10. dubna 1924.

PATENTOVÝ SPIS č. 12591.

Fa. „CHINOIN“, Fabrik chemisch-pharmazeutischer Produkte A. G.
(Dr. v. KERESZTY & Dr. WOLF), UJPEST u Budapešti.

Způsob výroby nerozpustného zásaditého bromnanu hořečnatého.

Přídavek k patentu č. 12222.

Přihlášeno 20. dubna 1920.

Chráněno od 15. října 1923.

Nejdelší možná doba ochrany do 1. října 1938.

V hlavním pat. spise čís. 12222 jest uveden způsob výroby zásaditého chlornanu hořečnatého ze sloučenin kyseliny chlorné a hořčíku.

Dalšími pokusy bylo dokázáno, že lze obdržeti použitím odpovídajících sloučenin bromových, anal. zásaditou sloučeninu hořčíku s kyselinou bromnou, odpovídající úplně v uvedeném kmenovém patentovém spise zásaditému chlornanu hořečnatému a představuje tak zásaditý bromnan hořečnatý.

Zásaditý bromnan hořečnatý, ve vlhkém stavu rosolovitý, jest suchý v podobě žlutého prášku a rozkládá se ve vodě, v níž se rozpouští jen nepatrně za odštěpení stop kyseliny bromné. Přidáním kyseliny odštěpí se veškerá kyselina bromná, resp. volný brom, takže stanovení kyseliny bromné lze provést tím způsobem, jako při chlornanu — titrováním sirnatem sodným za použití chloridu draselného.

Podle dosavadních zkušeností není možno obdržeti tuto sloučeninu sjednocenou, přesně určenou.

Normální bromnan vyznačuje se formulí $Mg(OBr)_2$. Vezme-li se pro čistou zásaditou sůl vzorec $Mg(OH)(OBr)$, tedy obsahuje doposud získaná sůl toliko 50% této čisté hypotetické sloučeniny. Zbytek jest hydroxyd hořečnatý.

Patentové nároky.

1. Způsob výroby nerozpustného zásaditého bromnanu hořečnatého, vyznačený působením roztoků kyseliny bromné nebo jejich solí na kysličník nebo hydroxyd hořečnatý.

2. Způsob provedení podle nároku 1, tím vyznačený, že se působí na roztok soli hořečnaté roztokem žíraviny nebo hydroxydu žíravých zemin za přítomnosti kyseliny bromné, která může býti vázána na rozpuštěnou sloučeninu hořečnatou nebo žíravinu nebo na obě.

3. Způsob provedení podle nároku 1 a 2 tím vyznačený, že se současně tvoří a přeměňuje kyselina bromná zcela neb částečně, při čemž se připraví v roztoku, který obsahuje kysličník hořečnatý buď volný nebo získaný podle nároku 2, uváděním tekutého neb plynného bromu, elektrolysou neb jiným způsobem.

Státní tiskárna v Praze.

BRZÁGGS LEVÉLTÁR

Z 1924

N^o 777.563



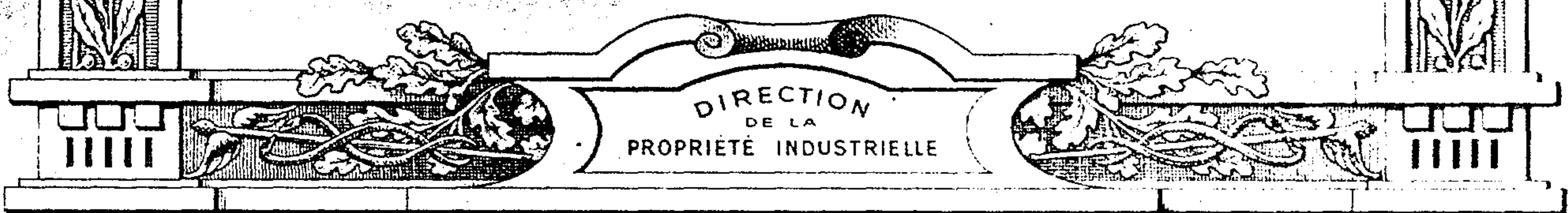
LIBERTÉ · ÉGALITÉ · FRATERNITÉ

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE

BREVET D'INVENTION

SANS GARANTIE DU GOUVERNEMENT



DIRECTION
DE LA
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

21261-2

ORSZÁGOS LEVÉLTÁR
2. szekció

279/14

BREVET D'INVENTION

DÉLIVRÉ SANS GARANTIE DU GOUVERNEMENT

Sous le N° 777.563

LE MINISTRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE

Vu la loi du 5 Juillet 1844, modifiée par les lois des 31 Mai 1856, et 7 Avril 1902, par l'article 58 de la Loi de finances du 26 Décembre 1908, et par l'article 51 de la Loi de finances du 31 Décembre 1921,

Vu le procès-verbal dressé le 23 août 1934, à 15 heures 3 minutes, à l'Office national de la Propriété Industrielle

ARRÊTÉ:

ART. 1^{er} — Il est délivré à La Sté dite CHENOIN GYOGYSZER

Es VEGYESZETI TERMEKEK GYARA R.T. Dr KERESZTY et Dr WOLF

rep. par M. Weismann à Paris:

un brevet d'invention de quinze années, qui ont commencé à courir au jour du procès-verbal susindiqué, pour : "Perfectionnements apportés aux procédés pour l'obtention de tétrazoles cycliquement disubstitués".

objet pour lequel elle déclare avoir déposé une demande de brevet d'invention le 2 septembre 1933 en Hongrie

ART. 2 — Le présent arrêté constituant le brevet d'invention, est délivré conformément à l'article 11 de la loi du 5 Juillet 1844, modifiée par les lois des 31 Mai 1856 et 7 Avril 1902, portant que « les brevets dont la demande aura été régulièrement formée seront délivrés sans examen préalable, aux risques et périls des demandeurs et sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de la fidélité ou de l'exactitude de la description »

A cet arrêté demeurera joint un exemplaire imprimé de la description déposé à l'appui de la demande de brevet.

Une ampliation du présent arrêté sera délivrée au demandeur.

Paris, le 5 Décembre 1934

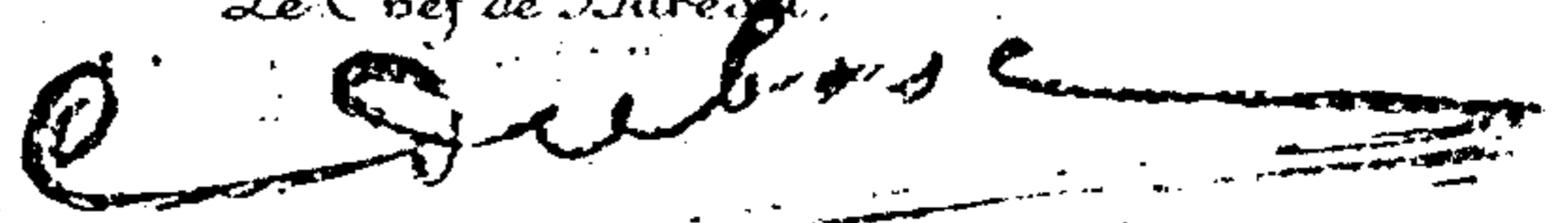
Pour le Ministre et par délégation:

Le Directeur de la Propriété industrielle,

G. LAINEL

Pour expédition certifiée conforme,

Le Chef de Bureau,



MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 777.563

Perfectionnements apportés aux procédés pour l'obtention de tétrazoles cycliquement disubstitués.

Société dite : CHINOIN GYÓGYSZER ÉS VEGYÉSZETI TERMÉKEK GYÁRA R. T. (Dr KERESZTY & Dr WOLF) résidant en Hongrie.

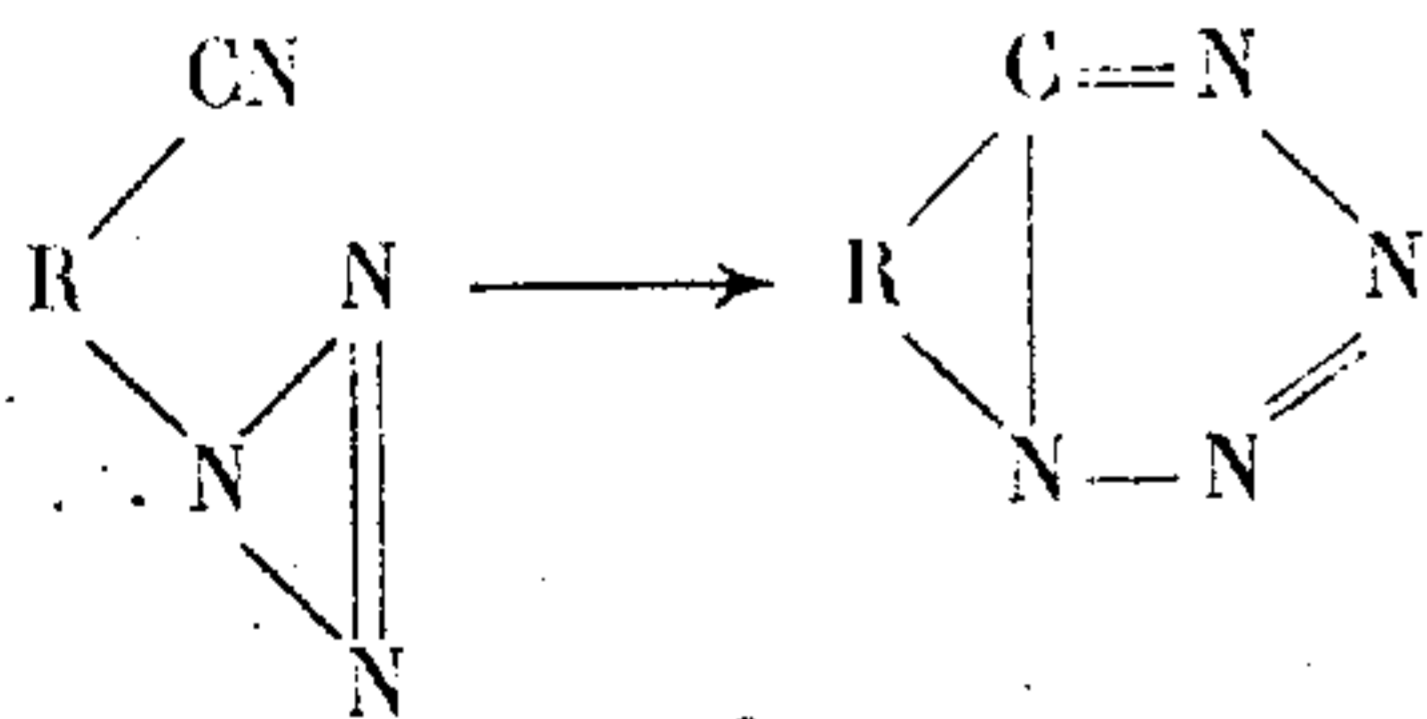
Demandé le 23 août 1934, à 15^h 3^m, à Paris.

Délivré le 5 décembre 1934. — Publié le 23 février 1935.

(Demande de brevet déposée en Hongrie le 2 septembre 1933. — Déclaration du déposant.)

Pour transformer des dérivés d'oximes ainsi que de cétones à l'aide d'acide azohydrique, ou ses sels, en tétrazoles cycliquement disubstitués, on connaît différents procédés.

On a constaté que des composés azido-aliphatiques, contenant un groupement CN, peuvent donner par transposition intermoléculaire, des tétrazoles cycliquement disubstitués. Cette transposition a lieu selon l'équation



R désignant une chaîne aliphatique normale ou ramifiée, qui peut également contenir des substituants.

Cette transposition intermoléculaire se produit déjà, par l'action de produits de condensation acides, comme par exemple de l'acide sulfurique, de l'acide chlorsulfonique, à la température ordinaire. Comme la transposition se fait avec développement de chaleur, il est à recommander de travailler avec refroidissement ainsi qu'en présence de diluants.

Les matières initiales, pour la réaction ci-dessus, peuvent être obtenues, entre autres, en chauffant du cyanide halogéné d'alcoyle, par exemple du ω -cyanide halogéné d'alcoyle, en présence de diluants, avec de l'azide de sodium. Les azido-cyanide d'alcoyle, généralement huileux, ainsi obtenus, peuvent être utilisés, sans autre purification, pour la transposition intermoléculaire. L'isolement du produit final de la transposition intermoléculaire a lieu, de la manière connue, par exemple en extrayant hors du mélange réactif rendu alcalin, le dérivé de tétrazole par épuisement répété à l'aide de chloroforme.

Exemple 1. — 110 parties en poids de ω -azido-butyronitrile (pouvant être obtenu à l'aide de ω -chlorbutyronitrile et d'azide sodique; poids d'ébullition 55-60° à 0.5 degré abs.) sont dilués par 200 parties en poids de chloroforme et on y ajoute, en remuant constamment, une solution de 100 parties en poids d'acide chlorsulfonique dans 500 parties en poids de chloroforme. L'adjonction est réglée de manière telle, que la température du mélange réactif se trouve environ entre 20 et 40° C. On agite pendant quelques heures et on neutralise les acides inorganiques en y ajoutant avec précaution de la

soude anhydride. Le filtrat, séparé de la quantité de sel séparé, est évaporé. Le résidu sec, qui cristallise généralement aussitôt et dont la quantité correspond sensiblement au rendement théorique, peut être nettoyé ensuite par cristallisation hors d'alcool. Le point de fusion du produit final (tétrazole triméthylénique) est 110° C.

Exemple 2. — 110 parties en poids de ω -azido-butyronitrile dilués par du tétrachlorure de carbone sont introduits, en agitant constamment, dans un mélange de 125 cm³ d'acide sulfurique concentré et 150 cm³ de tétrachlorure de carbone à environ 30° C. Quand la réaction est terminée, on verse le mélange réactif sur de la glace, on précipite l'acide sulfurique par de la craie et on sépare du filtrat le tétrazole triméthylénique. Le rendement correspond presque à celui de la théorie.

Exemple 3. — Dans un mélange agité de 12 cm³ d'acide sulfurique fumant et de 20 cm³ de chloroforme, on laisse tomber goutte à goutte, à 30° C., 15,2 de α -méthyle- γ -azido-capronitrile, dissous dans 20 cm³ de chloroforme. Après avoir agité pendant peu de temps, on verse le mélange réactif sur de la glace, on sépare la couche de chloroforme et après séchage sur de la soude calcinée, on écarte le dissolvant. L'huile résiduelle est distillée dans un vide d'environ 1 mm., de façon qu'elle se transforme à 160° C. en une huile incolore. On obtient environ 14 gr. Cette huile est constituée par du tétrazole méthyle-éthyle-triméthylénique. Il se dissout modérément dans l'eau.

Exemple 4. — En partant de 124 gr. de ω -azido-valéronitrile, on obtient, en procédant comme sub. 1 ou 2, 100 à 112 gr. de tétrazole tétraméthylénique, qui fond à 115° C. environ.

Exemple 5. — En partant de 15,2 gr. β -méthyle- δ -azido-capronitrile, on obtient, en procédant selon les exemples indiqués plus haut, 13 gr. de tétrazole diméthyle-tétraméthylénique, ayant un point de fusion de 95-96° C.

Exemple 6. — On dissout 16,8 gr. de

α -cyan- δ -azido-valérianate d'éthyle dans du chloroforme et on l'introduit, goutte à goutte, dans un mélange agité de 20 gr. d'acide chlorsulfonique et 30 cm³ de chloroforme à 30-40° C. Après une courte agitation on neutralise les acides avec de la soude calcinée. Après filtration, la solution de chloroforme est évaporée et l'huile résiduelle est distillée dans un vide de 0,5 mm. Point de fusion 172° C. Le distillat solidifie rapidement. Point de fusion 41°. Le produit est tétrazole-tétraméthylénique-carbonate d'éthyle.

Les produits obtenus selon le procédé se caractérisent par des qualités excellentes. Parmi ces produits, les dérivés tétrazoliques, qui sont substitués par un ou plusieurs alcoyles, comme par exemple le tétrazole diméthyle-tétraméthylénique est particulièrement efficace.

RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet des perfectionnements apportés aux procédés pour l'obtention de tétrazoles cycliquement disubstitués, lesquels perfectionnements consistent, notamment, à soumettre des azido-nitriles d'alcoyle, d'après la formule générale N³R. CII — dans laquelle R désigne une chaîne aliphatique normale ou ramifiée, substituée ou non — à l'action de produits de condensation, par exemple des acides forts inorganiques. Elle vise plus particulièrement certains modes d'application ainsi que certains modes de réalisation desdits perfectionnements; et elle vise plus particulièrement encore, et ce à titre de produits industriels nouveaux, les tétrazoles obtenus par les procédés comportant application desdits perfectionnements, ainsi que les appareils et installations pour la mise en œuvre de ces procédés.

Société dite : Chinoin

Gyógyszer és Vegyészeti termékek Gyára r. t.
(D^r Kereszty et D^r Wolf).

Par procuration :

Charles WEISMANN.