

20 stycznia 1927 r.

URZĄD PATENTOWY



6077, 9/76

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 4448.

Kl. 12 q 13.

Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób otrzymania nowych tlenków arsenu albo arsenobenzoli.

Zgłoszono 15 marca 1922 r.

Udzielono 16 marca 1926 r.

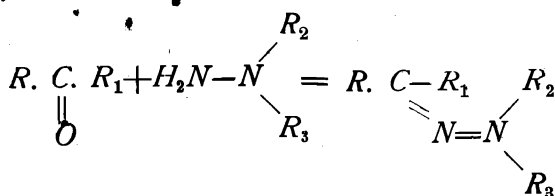
Pierwszeństwo: 18 marca 1921 r. (Austria).

Patent Nr 4447 dotyczy sposobu otrzymywania wytworów kondensacji aromatycznych związków arsenowych, zawierających grupy karbonyłowe w połączeniach niecyklowych i hydrazyny oraz związków hydrazynowych najrozmaitszego rodzaju. W ciałach przygotowywanych według tego sposobu arsen znajduje się w tej samej postaci wiązania, dalej na tym samym stopniu utlenienia i t. p. jak w składnikach służących za materiał wyjściowy, zawierających arsen. Jeżeli jako produktu wyjściowego użyje się np. kwasu arsinowego, to wytwór kondensacji z hydrazynową składową będzie też kwasem arsinowym, jeżeli związek arsinowy jest np. tlenkiem

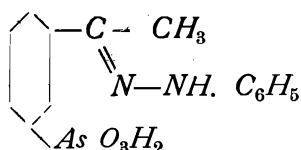
arsenu lub arsenobenzolem, to drogą kondensacji z ciałami hydrazynowymi otrzymuje się wogóle odpowiednie wytwory substytucji tlenku arsenu lub arsenobenzolu. Wykryto obecnie, że można osiągnąć związki arsenu, poprzednio opisanego rodzaju, zawierające arsen na niższym stopniu utlenienia niż materiał wyjściowy, jeżeli naprzód podda się reakcji kwas arsinowy ze związkiem hydrazynowym, i tak otrzymany kwas arsinowy, zawierający resztę hydrazynową, zredukuje się w odpowiedni sposób na tlenek arsenu lub arsenobenzol.

Przy łączeniu się kwasu arsinowego, zawierającego resztę karbonyłową w wi-

zaniu niecyklowem ze związkiem hydrazy-
nowym zachodzi następująca reakcja sche-
matycznie przedstawiona:



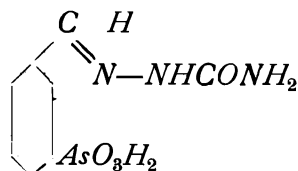
Związkiem tego rodzaju jest np. feny-
lohydrazon kwasu *p*-acetofenonoarsino-
wego.



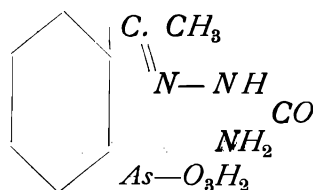
Jak widać w związku tym znajduje się
podwójne wiązanie węgla i azotu w pobliżu
rdzenia benzolowego. Ponieważ wogóle ta-
kie podwójne wiązanie, jak wiadomo,
łatwo podlega redukcji jest przeto nie
oczekiwanem, że przed ostrożną redukcją
jedynie reszta kwasu arsenowego się re-
dukuje i w ten sposób mogą być przygo-
towane stopniowo albo tlenek arsenu, albo
arsenobenzol niezmienionego hydrazonu.
Dla sprowadzenia tej redukcji nadają się
zwłaszcza środki redukujące pięciowarto-
ściowy arsen jak np. hydrosiarczyn sodo-
wy, trójtlenek fosforowy, kwas fosforo-
wy, kwas siarkowy z jodowodorem, dwu-
siarczyn sodowy i t. p. związki.

Przykład I. 2,9 g semikarbazonu kwa-
su *p*-benzaldehydoarsinowego rozpuszcza
się w jednej cząsteczce *n* ługu sodowego
i dopełnia się wodą do 50 cm³. Roztwór
ten dodaje się do roztworu 4 g chlorku
magnezowego i około 29 g hydrosiarczynu
sodowego w 50 cm³ wody i, ciągle miesza-
jąc, ogrzewa się przez 1—2 godz. do 50—
60°C. Wydziela się przytem intensywnie
żółto zabarwiony arsenobenzol, który się

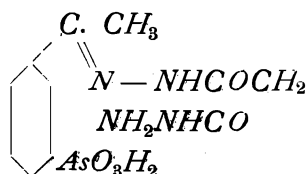
odsacza możliwie bez dostępu powietrza,
przemywa się wodą i suszy w próżni.



Przykład II. 3 g semikarbazonu kwa-
su *p*-acetofenonoarsinowego zalewa się 45
cm³ estru octowego i dodaje się 6 cm³ trój-
chlorku fosforu, chłodząc wodą. Semikar-
bazon rozpuszcza się przytem klarownie.
Pozostawia się zamknięte naczynie reak-
cyjne przez kilka godzin w spokoju i na-
stępnie odparowuje się ester octowy i trój-
chlorek fosforu na kąpieli wodnej. Z olejo-
watej pozostałości przez traktowanie roz-
tworem sody otrzymuje się tlenek arsenu.



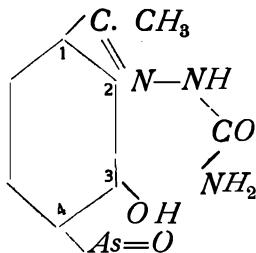
Przykład III. 1,3 g malonylohydrazo-
nu kwasu *p*-acetofenonarsinowego rozpu-
szcza się z 20 cm³ *n* ługu sodowego w 80
cm³ wody. Do tego roztworu dodaje się
13 g hydrosiarczynu sodowego i miesza
się 1—2 godz. ogrzewając do 60°C. Wy-
dzielony żółty arsenobenzol odsacza się,
przemywa dobrze wodą i suszy w próżni.
Ogrzewany w rurce włoskowatej zabarwia
się nieco ciemniej nie topiąc się w temp.
około 330°C.



Przykład IV. 1 g semikarbazonu kwasu
p-acetofenonoarsinowego zadaje się 5 cm³

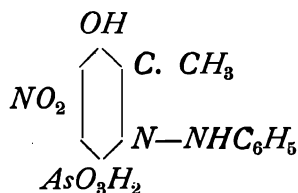
dwusiarczynu sodowego i zagotowuje się kilkakrotnie pod chłodnicą zwrotną, poczem po większej części redukcja jest już ukończona. Otrzymany produkt pozostawia się jeszcze w ciągu $\frac{1}{2}$ —1 godz. na kąpieli wodnej, odsącza tlenek arsinowy i prze-mywa dobrze wodą. Tlenek posiada te same własności, jak przytoczony powyżej w przykładzie II; rozpuszcza się go w ługu sodowym i strąca się roztworem salmjaku w postaci śnieżno-białego produktu. Ogrza-ny w rurce włoskowatej nie zmienia się i nie topi do 360°C .

Przykład V. 0,6 g semikarbazonu 1-acetofenono-3-oksy-4-tlenku arsinowego miesza się z 6 cm^3 alkoholu metylowego i do zawiesiny dodaje się 2,5 cm^3 około 8 n roztworu kwasu solnego w metylowym al-koholu, poczem roztwór jaśnieje. Do prze-sączonego roztworu dodaje się, ciągle mie-szając i chłodząc lodem kroplami roztworu, 0,5 g chlorku cynowego w 2 cm^3 8 n kwa-su solnego w alkoholu metylowym i 6 cm^3 alkoholu metylowego. Odsącza się powsta-ły mały osad i do przesączu dodaje się po godzinie 10 cm^3 2 n kwasu solnego w roz-tworze wodnym, przyczem wytrąca się żółto zabarwiony arsenobenzol. Otrzyma-ny związek suszy się w próżni; rozkłada się przy 220°C .



Przykład VI. 0,4 g fenylohydrazonu kwasu 1-oksy-2-acetofenono-6-nitro-4-ar-

sinowego o temperaturze rozkładu w 225°C rozpuszcza się w 21 cm^3 norm. ługu sodo-wego; roztwór rozcieńcza się 8 cm^3 wody i dodaje się 0,1 g jodku potasu. Po doda-niu 4—5 cm^3 kwasu siarkowego 1 : 5 wpro-wadza się przez godzinę, nie zważając na powstały osad, dwutlenek siarki, ochładza-jąc wodą. Dobrze zamknięte naczynie po-zostawia się przez 24 godz. w spokoju i odsącza się tlenek arsenu. Związek ten rozpuszcza się w ługu sodowym i strąca roztworem salmjaku znowu jako jasno-żółto-brunatny proszek. Ogrzewany w rur-ce włoskowatej rozkłada się nierówno-miennie, silnie wybuchając i ciemniejąc przy 260 — 270°C .



Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania nowych tlenków arsenowych albo arsenobenzoli, zawierają-cych w cząsteczce jedną albo więcej grup hydrazynowych złożonych, związanych z węglem nie znajdującym się w cyklowem wiązaniu, znamienny tem, że odpowiednie kwasy arsinowe, względnie tlenki arseno-we, poddaje się redukcji.

Deutsche Gold-und
Silber-Scheideanstalt
vormals Roessler.

Zastępca: M. Kryzan,
rzecznik patentowy.