

20 stycznia 1927 r.

2

CO78, 9/74

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 4447.

Kl. 12 q 13.

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

Sposób otrzymania pochodnych organicznych związków arsenowych.

Zgłoszono 15 marca 1922 r.

Udzielono 16 marca 1926 r.

Pierwszeństwo: 18 marca 1921 r. (Austria).

Aromatyczne związki arsenowe, zawierające grupę karbonylową nie dają, jak wykryto, znanych reakcyj karbonylowych np. dwusiarczynowych, które przecie służą do oddzielania i wydzielania aldehydowych i ketonowych związków. Także próby acetylowania tych związków wypadły ujemnie. Nawet reakcja semikarbazydowa zawodziła w wielu wypadkach np. kwas parabenzoarsenowy zachowuje się obojętnie, albo redukuje się w sposób niepożądany. Próby otrzymania biologicznie czynnych związków hydrazynowych pozostawały przeto bez skutku.

Nieoczekiwanie spostrzeżono obecnie, że mieszane związki arsenowe alifatyczno-aromatyczne, zawierające grupę karbonylową reagują z hydrazyną i najrozmaitsze-

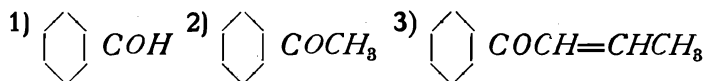
mi pochodniami hydrazynowymi, bez redukcji niepożądanej, tak łatwo redukujących się grup karbonylowych, wskutek związków hydrazynowych obdarzonych silnym redukującym działaniem.

Jako mieszane związki aromatyczno-alifatyczne według wynalazku rozumie się 2 grupy związków zawierających grupę karbonylową, a mianowicie:

1) acylowane związki jedno lub wielordzeniowe albo kondensowane związki aromatyczne i hydroaromatyczne, które zawierają albo tylko podstawiony arsen albo obok arsenu też zawierają inne podstawniki np. OH , NH_2 , $NHCOX$, chlorowce, alkyle, grupy aldehydowe lub ketonowe, karbonyłowe, sulfonowe i t. d. grupy karbocyklowej albo heterocyklowej, gdzie

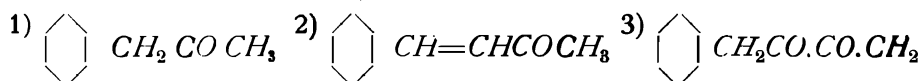
grupa CO znajduje się przy rdzeniu pierścieniowym, a reszta acylowa może być resztą jakiegobądź alifatycznego kwasu

nasyconego lub nienasyconego, jak kwasu mrówkowego, lub oksy-aldehydo-keto-aminokwasu np.



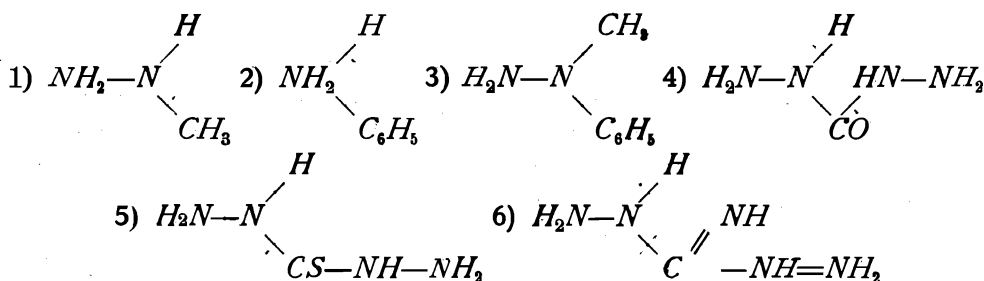
2) Tłuszczowe ketony lub tłuszczowe aldehydy z jedną lub wieloma aromatycznymi resztami jednordzeniową, wielordzeniową lub kondensowanych rdzeni, która zawiera albo tylko arsen w jakiegobądź formie wiązania, albo jeszcze inne pod-

stawniki np. OH, NH₂, chlorowce, alky-le, grupy ketonowe i aldehydowe, karbo-nyl, sulfuryl i t. d. grupy karbocyklowej lub heterocyklowej, niezależnie od tego czy jest jedna lub więcej grup karbonylo-wych.



Dla przeprowadzenia reakcji wystar-cza, aby składniki reakcji w dowolny spo-sób oddziaływały na siebie w środowisku kwaśnem, alkalicznem albo obojętnem. W każdym poszczególnym wypadku należy wypróbować, w jakim środowisku wydaj-ność okaże się największa. Jako składowe hydrazynowe wchodzi w rachubę: niepod-stawiona hydrazyna H₂N — NH₂ dalej

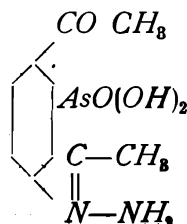
jednopodstawiona hydrazyna H₂N — NH_R, następnie niesymetryczna dwa razy pod-stawiona hydrazyna H₂=N — N_R^R₂. Pod R względnie R₁ i R₂ rozumie się dowolne tłuszczowe albo aromatyczne, albo miesza-ne tłuszczowo aromatyczne podstawniki; oprócz tego reszta z dalszemi hydrazyno-wemi grupami. Następujące przykłady wy-jaśniają R, R₁ i R₂



Ciała otrzymane opisanym sposobem są po większej części związkami dobrze scharakteryzowanymi i dobrze krystalizu-jącymi, działają zabójczo na bakterje cho-robotwórcze rozmaitego rodzaju jak try-panozomy, spirillochety i dlatego związki powyższe mogą znaleźć zastosowanie w lecznictwie.

Przykład I. Rozpuszcza się 1 g kwasu acetofenonoarsinowego w 8 cm³ 1/2 n roz-

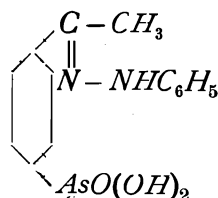
tworu sody i dodaje się do niego 1 cm³ 50%-owego roztworu wodzianu hydrazy-ny. Po długiem staniu strąca się przy do-



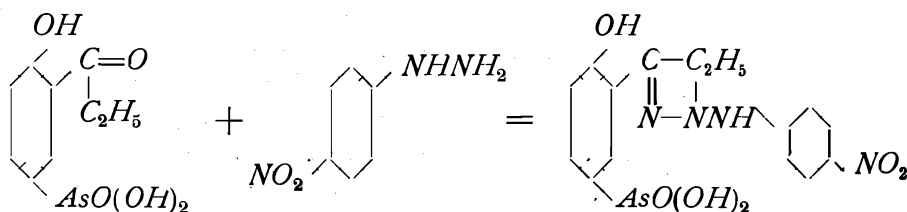
daniu rozcieńczonego kwasu solnego hydrazon w postaci prawie bezbarwnego wytworu. Związek ten wysuszony w próżni, ogrzany w rurce włoskowatej do 346° trochę ciemnieje bez topienia się.

Przykład II. Do roztworu 4 g kwasu *p*-acetofenonoarsinowego w 40 cm³ 50%-go kwasu octowego dodaje się 2 cm³ fenylohydrazyny. Po pewnym czasie wyłącza się żółty fenylohydrazon. Dla zupełnego ukończenia reakcji pozostawia się mieszaninę całą przez pewien czas na kąpieli wodnej. Fenylohydrazon można przekrystalizować z kwasu octowego lodowatego. Przedstawia się on w postaci jasnożółtych

tabliczek, które się topią przy 225°, rozkładając się.

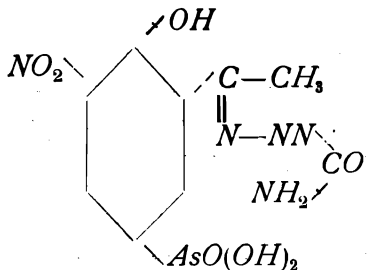


Przykład III. W ten sam sposób powstaje z kwasu 1-oksy-2-propiofenonoarsinowego i *p*-nitrofenylohydrazyny *p*-nitrofenylohydrazon kwasu 1-oksy-2-propiofenono-4-arsinowego



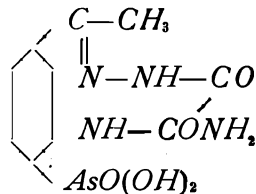
Otrzymany produkt można przekrystalizować z kwasu octowego w postaci żółtych igiełek połączonych w pęczki, które się topią przy 235° rozkładając się.

Przykład IV. Semikarbazon kwasu 6-nitro-1-oksy-acetofenonoarsinowego otrzymuje się w dobrej wydajności przy połączeniu obu składowych części, najlepiej w słabo alkalicznym sodowym roztworze. Na kąpieli wodnej reakcja przebiega całkowicie. Związek ogrzany w rurce włoskowatej ponad 240°C silnie brunatnieje.



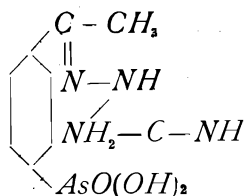
Przykład V. 1 cz. wagową kwasu *p*-acetofenonoarsinowego rozpuszcza się w

7,5 cm³ 1/2 *n* ługu sodowego i dodaje się 0,7 g aminobiuretu, strąca się natychmiast osad. Ogrzewa się pewien czas na kąpieli wodnej. Wytwór kondensacji aminobiuretu można przekrystalizować z nadmiaru 20%-wego kwasu octowego. Produkt przedstawia się w postaci ostro zwężających się tabliczek, które ogrzane do 360° nie topią się, lecz zmieniają kolor na brunatno-żółty.



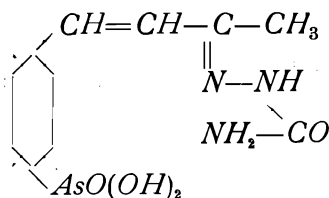
Przykład VI. Pochodna amidoguanidyny kwasu *p*-acetofenonoarsinowego otrzymuje się przez dodanie dwóch części wagowych azotanu amidoguanidyny do roztworu 5 cz. wag. kwasu arsinowego w 30 cm³ *n* węglanu sodowego po krótkim ogrzewaniu. Przy ostrożnym dodaniu roz-

cieńczonego kwasu solnego strąca się pochodna amidoguanidyny. Otrzymany związek rozpuszcza się już na zimno w roz-



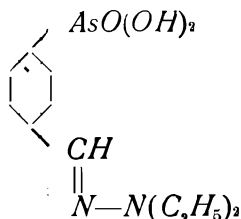
cieńczonych kwasach. Ogrzany w rurce włoskowatej ponad 300° ulatnia się przy nieznacznym rozkładzie.

Przykład VII. Z kwasu *p*-benzoloaceto-noarsinowego i chlorowodoru semikarbazydu powstaje na gorąco w wodnym roztworze w dobrej wydajności semikarbazon



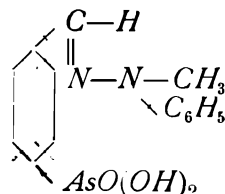
intensywnie żółtego koloru, krystalizujący w szorstkich igłach; ogrzany ponad 330° w rurce włoskowatej ulatnia się, zabarwiając się na brunatno.

Przykład VIII. Do wodnego roztworu kwasu *p*-benzaldehydarsinowego dodaje się obliczoną ilość *As*-dwuetylohydrazyny.



Przy ogrzaniu roztworu wydziela się dwuetylohydrazon w postaci oleju, zastygającego na zimno w postaci krystalicznej. Przekrystalizowany z alkoholu zawierającego wodę topi się przy 140° rozkładając się nieznacznie. Dwuetylohydrazon rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie solnym.

Przykład IX. 4 cz. wag. kwasu *p*-benzaldehydarsinowego w roztworze kwasu octowego lodowatego ogrzewa się na kąpieli wodnej jakiś czas z 4 częściami wag. surowej, niesymetrycznej metylofenylohydrazyny; czerwono-brunatny roztwór odparowany na kąpieli wodnej daje przy



rozcieńczeniu wodę i z rozcieńczonym kwasem solnym krystaliczny metylofenylohydrazon. Przekrystalizowany z kwasu octowego wodnego przedstawia żółte igielki śpiczasto połączone, topiące się przy 235° przy silnym rozkładzie.

Przykład X. Przykład związku arsenu trójwartościowego. 0,5 g 1-arseno-3-oksy-4-metylofenyloketonu miesza się z 5 cm³ dwunormalnego *Na OH*. Dodaje się wody do zupełnego rozpuszczenia oraz 0,3 g chlorowodoru semikarbazydu. Ogrzewa się na kąpieli wodnej możliwie bez dostępu powietrza w ciągu ½ godziny, albo pozostawia się przy zwykłej temperaturze przez długi czas i ochładza. Po dodaniu rozcieńzonego kwasu solnego odsadza się jasno-żółty osad, przemywa i suszy w próżni, przyczem niekiedy następuje zabarwienie słabo brunatne. Suchy produkt rozpuszcza się w ługu sodowym. Punkt topnienia zależnie od rodzaju ogrzewania jest bardzo niejednakowy.

Przykład XI. Rozpuszcza się 0,5 g kwasu *p*-acetofenonoarsinowego w 4 cm³ ½ *n* ługu sodowego (około 1 cz. *NaOH*) albo węglanu sodu i dodaje się do czystego roztworu ½ cz. karbohydazydu = 0,1 g. W krótkim czasie na zimno reakcja jest ukończona. Pozostawia się jeszcze roztwór przez 24 godz. w spokoju i strąca się z klarownego roztworu dwoma cm³ *n* kwasu solnego bia-

łą krystaliczną pochodną karbohydrazynu. Ogrzana do 360° w rurce włoskowatej nie zmienia się prawie. Już na zimno daje zna-
ną reakcję na kwas arsenowy z mieszaniną magnezjową w stężonym amonjakalnym roztworze.

Przykład XII. 0,5 g kwasu *p*-acetofeno-
noarsinowego rozpuszcza się jak wyżej i
roztwór się zadaje 0,13 g malonylohydrazynu.
Przemianę się przyśpiesza ogrzewaniem
krótkim na kąpeli wodnej. Dla ukończe-
nia reakcji pozostawia się w spokoju kil-
ka godzin przy zwykłej temperaturze i
strąca się hydrazyd dwoma cm³ 1 *n* HCl.
Nie zmienia się będąc ogrzanym do 360°.

Przykład XIII. 0,5 g kwasu *p*-acetofeno-
noarsinowego rozpuszcza się jak wyżej i za-
daje 0,12 g hydrazynu szczawowego. Po ½
godz. ogrzewaniu na kąpeli wodnej reak-
cja jest już prawie ukończona. Pozostawia
się kilka godzin w spokoju przy zwykłej
temperaturze, osadza się nieco niezmie-
nionego hydrazynu szczawowego, który

się odsacza. Z przesączu wytrąca się hy-
drazyd kwasem. Do 360° ogrzany jeszcze
się nie topi.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymania nowych pochodnych
organicznych związków arsenu z takich
jego związków, które zawierają jedną albo
więcej grup karbonylowych nie w pierście-
niowym wiązaniu, znamienny tem, że działa
się zwykłym sposobem na wyżej wspo-
mniane mieszane alifatyczno-aromatyczne
ciała, ciałami hydrazynowymi, zawierają-
cemi jedną albo więcej grup hydrazyno-
wych w cząsteczce.

Deutsche Gold-und
Silber-Scheideanstalt
vormals. Roessler.

Zastępca: M. Kryzan,
rzecznik patentowy.