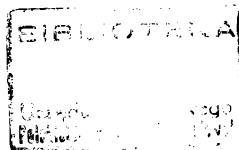


Warszawa, 16 stycznia 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



607 c 163/100

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 24115.

Kl. 12 q, 1/02.

Ernst Theobald
(Berlin, Niemcy)
i Pauline Theobald
(Berlin, Niemcy).

Sposób wytwarzania związków aromatycznych zawierających selen, azot i siarkę.

Zgłoszono 8 sierpnia 1935 r.

Udzielono 6 listopada 1936 r.

Pierwszeństwo: 30 sierpnia 1934 r. (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy wytwarzania związków aromatycznych z kwasu selenowego i z anilidu kwasu benzenosulfonowego lub związków aromatycznych o podobnym składzie.

Jeżeli np. anilid kwasu benzenosulfonowego zaleje się stężonym kwasem selenowym otrzymanym przez stopienie krystalicznego kwasu selenowego ($H_2SeO_4 \cdot 2H_2O$ lub $H_2SeO_4 \cdot 4H_2O$), reakcja przebiega bardzo energicznie. Anilid kwasu benzenosulfonowego barwi się na kolor szarofioletkowy, przy czym wydziela się znaczna ilość ciepła, a mieszanina reakcyjna wrze bardzo silnie. Jeżeli jednak do stężonego

kwasu selenowego dodaje się anilidu kwasu benzenosulfonowego stopniowo małymi porcjami chłodząc lodem i wstrząsając, to rozpuszcza się on powoli barwiąc się na niebiesko. Po kilkudniowym, np. po 8-miodniowym staniu w temperaturze pokojowej masa, początkowo ciągliwa, staje się bardziej płynną i barwa przechodzi w ciemnobrązową. Jeżeli po upływie tego czasu rozcieńczy się wodą mieszaninę reakcyjną, to otrzymuje się roztwór czerwono brązowy, z którego wydziela się ciemnobrązowy osad zawierający selen. Jeżeli nadmiar kwasu selenowego strąci się węglanem baru, a rozpuszczoną sól baru strąci węglan-

nem potasu i ciecz odparuje do małej objętości, to po ostygnięciu krystalizują żółto-brązowe płytki. Po oczyszczeniu węglem zwierzęcym i przekrystalizowaniu związku otrzymuje się piękne płytki, silnie łamiące światło, topniejące z rozkładem w temperaturze 211° — 212°C, łatwo rozpuszczalne w gorącej wodzie, trudniej — w zimnej, nierozpuszczające się w eterze, alkoholu i benzenie. Związek ten można dwuazować. Analiza elementarna daje następujące wartości:

znaleziono	obliczono według wzoru
	$C_{24}H_{23}N_3SeSO_3$
C : 56.40 %	C : 56.25 %
H : 4.46 „	H : 4.49 „
N : 8.25 „	N : 8.39 „
Se: 15.50 „	Se: 15.43 „
S : 6.10 „	S : 6.25 „
90.71 %	O : 9.37 „
	100.18 %

Produkty te mogą służyć do celów leczniczych.

Przykład I. Do 10 g stężonego ciekłego kwasu selenowego dodaje się małymi porcjami chłodząc lodem 5 g drobno sproszkowanego anilidu kwasu benzenosulfonowego ustawicznie mieszając. Stężony kwas selenowy otrzymuje się przez stopienie krystalicznego kwasu selenowego i stop chłodzi się; po rozpoczęciu się krystalizacji rozgrzewa się go jeszcze raz do zupełnego stopienia i pozwala powoli ostygnąć. W razie potrzeby postępowanie to można powtórzyć. Mieszaninę reakcyjną pozostawia się około 8 dni w temperaturze pokojowej w naczyniu zamkniętym wstrząsając je od czasu do czasu; po upływie tego czasu rozcieńcza $\frac{3}{4}$ litra wody, chłodząc początkowo, i odsącza od części nierozpuszczonych. Odsączony roztwór zadaje się węglanem baru aż do zaniku reakcji kwaśnej na papierku lakmusowym. Selenian baru odsącza się, a bar, który przeszedł do roztwo-

ru, wytrąca się węglanem potasu. Po przesączeniu odparowuje się roztwór tak długo, aż na powierzchni zacznie się tworzyć powłoka krystaliczna. Po ochłodzeniu związek krystalizuje. Z ługu pokrystalicznego, odparowanego do suchości, można wydzie-
lić alkoholem benzenosulfonian potasu. Wykrystalizowany związek przekrystalizowuje się z wody z dodatkiem małej ilości węgla zwierzęcego. Zamiast anilidu kwasu benzenosulfonowego można użyć i innych związków aromatycznych o podobnym składzie, np. anilidu kwasu toluenosulfonowego, anilidu kwasu etylobenzenosulfonowego lub produktu otrzymanego z α - lub β -naftyloaminy i sulfochlorku fenylu.

Przykład II. Do 10 części wagowych krystalicznego kwasu selenowego dodaje się w temperaturze pokojowej małymi ilościami 5 części wagowych anilidu kwasu benzenosulfonowego. Mieszanina powoli, z umiarkowanym wydzielaniem ciepła, zabarwia się na niebiesko. Następnie zabarwienie przechodzi w czarnobrazowe. Po upływie 24 godzin mieszanina staje się płynną i zachowuje się podobnie, jak przy użyciu stopionego kwasu selenowego. Daleszą przeróbkę przeprowadza się tak, jak w przykładzie I.

Przykład III. 5 g o-toluidydu kwasu benzenosulfonowego dodaje się małymi porcjami do 10 g stężonego ciekłego kwasu selenowego, przy czym mieszaninę reakcyjną najlepiej jest chłodzić lodem. Po ukończeniu dodawania anilidu odstawia się mieszaninę na dłuższy czas chłodząc ją lodem. Po 8-mio dniowym staniu w naczyniu zamkniętym rozcieńcza się mieszaninę reakcyjną $\frac{1}{2}$ do $\frac{3}{4}$ litra wody i przera-
bia dalej, jak podano w przykładzie I. Przy odparowywaniu roztworu wydziela się brązowy olej, który po wydzieleniu z ługu pokrystalicznego krzepnie na powietrzu na twardą, kruchą masę. Produkt ten może być dwuazowany.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania związków aromatycznych zawierających selen, azot i siarkę, znamienny tym, że krystalicznym kwasem selenowym działa się na anilid kwasu benzenosulfonowego lub na inne związki aromatyczne o podobnym charakterze.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że kwas selenowy stosuje się w stanie stopionym, przy czym mieszaninę reakcyjną oziębia się.

Ernst Theobald.
Pauline Theobald.
Zastępca: Inż. Cz. Raczyński,
rzecznik patentowy.