

URZĄD PATENTOWY



C071 9/78

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
OPIS PATENTOWY

Nr 6985.

Kl. 12 q 15.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).**Sposób wytwarzania kwasów 4-oksy-3-acetoaminoarylo-1-arsinowych.**

Zgłoszono 22 lipca 1926 r.

Udzielono 21 lutego 1927 r.

Znaleziono, że można w łatwy sposób uzyskać terapeutycznie wartościowe 4-oksy-3-acetoamino-arylo-1-arsinowe kwasy, redukując arylo-1-nitro-3-acetoamino-4-oksy i powstałe dotąd nieznanne, mocno aceto-diaminofenole przeprowadza metodą Bafta w kwasy arsinowe. Przebieg redukcji oraz arsenowania jest nadspodziewanie łatwy, przyczem nie następuje zmydlenie.

Przykład I. a) 1-amino-3-acetyloamino-4-fenol.

90 kg 1-nitro-3-acetyloamino-4-fenol wprowadza się stopniowo do wrzącego roztworu 125 kg wiórów żelaznych w 400 l wody i 10 l octu lodowego. Po ukończonej redukcji stępia się kwas zapomocą 100 l podwójnie normalnego roztworu sody, a roztwór uwalnia się od żelaza i odsysa.

Przez dodanie soli kuchennej i ostrożne nakwaszenie kwasem solnym oddziela się chlorowoderek acetylodiaminofenolu.

Tworzą się słabo fioletowe kryształy, które rozpuszczają się łatwo w wodzie, rozcieńczonych kwasach i alkaljach i które dają cytrynowo-żółty roztwór dwuazowy, który łączy się z rezorcyną dając, bardzo silnie czerwone zabarwienie, a z solą rezorcynową łącząc się powoli daje zabarwienie brudno-fioletowe.

b) Kwas 4-oksy-3-acetyloaminobenzol-1-arsinowy.

22 kg powyższego chlorowodoru acetylodiaminofenolowego rozpuszcza się w 50 l wody, 7 l czystego kwasu solnego ($d=1,15$) dodaje się 50 kg lodu a potem dwuazuje się odpowiednią ilością roztworu

azotynu sodowego. Potem dodaje się szybko mieszając 32 kg arsenianu sodowego i dodaje następnie zupełnie wolno około 25 kg sody. Z chwilą gdy roztwór dwuazowy jest zużyty nakwasza się 48 l czystego kwasu solnego i odciąga się wydzielony kwas arsinowy. Przy dłuższym przechowywaniu daje filtrat dalsze ilości zanieczyszczonego kwasu, który przetwarza się z octanu a po oczyszczeniu ma właściwości znanego kwasu 4-oksy-3-acetylo-aminobenzolo-1-arsinowego.

Przykład II. Kwas 5-chloro-4-oksy-3-acetyloamino benzolo-1-arsinowy.

a) 5-chloro 1-amino-3-acetoamino-4-fenol.

88,5 kg 5-chloro-1-nitro-3-aminofenol (F. 160°, porównaj A. 100201—A. 173315—Beilstein II, 736) rozpuszcza się w alkaliach a następnie traktuje silnie mieszając bezwodnikiem kwasu octowego. Tak otrzymany 5-chloro-1-nitro-3-aceto-amino-4-fenol tworzy prawie białe kryształy o F 192—193°, jest łatwo rozpuszczalny w organicznych rozpuszczalnikach, dosyć trudno w gorącej wodzie, mało rozpuszczalny w zimnej wodzie, a łatwo w roztworach alkalicznych i w węglanach alkalicznych, dając zabarwienie żółte.

Otrzymany 5 - chloro - 1 - nitro - 3 - acetoamino-4-fenol redukuje się żelazem i kwasem octowym; roztwór redukcyjny filtruje się i zakwasza wyraźnie kwasem solnym. Oddzielony przez dodanie soli kuchennej produkt, przekrystalizowuje się z małej ilości wody. Tworzy on płaskie igiełki, posiadające punkt topliwości 222—224°, jest łatwo rozpuszczalny w wodzie i tworzy połączenie dwuazowe, które z rezorcyną daje czerwone zabarwienie. Wolna zasada daje się utlenić.

b) Kwas 5-chloro-4-oksy-3-acetoamino-benzolo 1-arsinowy.

160 kg kwaśnego 5-chloro-1-amino-3-aceto-amino-4-fenolu rozpuszcza się z 115 kg kwasu solnego (D 1,15) 2000 l wody lo-

dowej, poczem dwuazuje obliczoną ilością azotynu (rozpuszczony w niewielkiej ilości wody). Gotowy roztwór dwuazowy wlewa się w mieszaninę z 150 kg arseninu sodowego, 220 kg sody i 2000 l wody, przyczem przez zewnętrzne chłodzenie utrzymuje się temperaturę na 15—20°. Potem wpuszcza się zupełnie wolno 200 l ługu (40° Bé) a po piętnastu minutach ponownie taką samą ilość ługu sodowego. O ile mieszanina nie daje już reakcji dwuazowej zakwasza się słabo (na papierze lakmusowym kwaśno), filtruje, odkwasza na 24° Bé i zakwasza wyraźnie kwasem solnym. Otrzymany produkt rozpuszcza się w octanie sodowym i wodzie a po odfiltrowaniu roztworu strąca się znowu kwasem solnym, wreszcie oczyszcza się z wody przez przekrystalizowanie. Produkt jest identyczny z tym, który otrzymuje się przez acetylowanie z kwasu 5-chloro-4-oksy-3-aminobenzoloarsinowego.

Przykład III. Kwas 5-metylo-4-oksy-3-acetoaminobenzolo 1-arsinowy.

a) 5-metylo-1-amino-3-acetoamino-4-fenol.

168 kg 5-metylo-1-nitro-3-amino-4-fenol rozpuszcza się w alkaliach i traktuje bezwodnikiem kwasu octowego. Tak utworzony 5-metylo-1-nitro-3-acetoamino-4-fenol tworzy jasno-żółte kryształy, posiadające punkt topliwości 207—208°, jest trudno rozpuszczalny w zimnej wodzie, łatwo w gorącej wodzie i organicznych rozpuszczalnikach.

Otrzymaną ilość redukuje się żelazem i kwasem octowym. Otrzymany roztwór redukcyjny odkwasza się na 24° Bé. Tak otrzymany kwaśny 5-metylo-1-amino-3-acetoamino-4-fenol tworzy prawie bezbarwne kryształy, które zabarwiają się w powietrzu szybko na kolor ciemny i są w wodzie bardzo łatwo rozpuszczalne. Wolna zasada daje się utleniać.

b) Kwas 5-metylo-4-oksy-3-acetoaminobenzol-1-arsinowy.

108,5 kg kwaśnego 5-metylo-1-amino-

3-acetoamino-4-fenolu rozpuszcza się w 3000 l wody lodowej i 115 kg skoncentrowanego kwasu solnego i dwuazuje obliczoną ilością azotynu. Gołowy roztwór wpuszcza się około 25° w roztwór z 160 kg arseninu sodowego, 200 kg sody i 1600 l wody silnie mieszając. Redukcję doprowadza się do końca przez stopniowe dodawanie 300 kg ługu sodowego (40° Bé). Skoro mieszanina nie wykazuje już reakcji dwuazowej, traktuje się z kwasem solnym do reakcji słabo-kwaśnej, filtruje, zakwasza silnie przez dalsze dodawanie kwasu solnego i odkwasza. Oczyszczanie tak strąconego produktu odbywa się przez rozpuszczanie w rozcieńczonym roztworze octowym, filtrowanie i ponowne strącanie kwasem solnym, wreszcie przez przekrystalizowanie z gorącej wody. Nowe połączenie jest pięknie skrystalizowane, rozpuszcza się łatwo

w gorącej wodzie i alkoholu, lecz wytrąca się znowu przy ostudzeniu roztworu. Produkt nie jest rozpuszczalny w eterze i benzolu, ale łatwo w roztworach octanu sodu, węglanach alkali i alkaljach.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania kwasów 4-oksy-3-acetyloamino-arylo 1-arsinowych, znamieny tem, że redukuje się 1-nitro-3-acetoamino-4-oksybenzol oraz jego pochodne i przeprowadza się powstające nowe połączenie aminowe przez oddziaływanie sodu arsino-owego na jego związki dwuazowe.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.