

25 sierpnia 1931 r.

COTC 159/00

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 13874.

Kl. 12 q 15.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób otrzymywania tiosemikarbazonów z arsenofenolo-aldehydów i arsenofenolo-ketonów.

Zgłoszono 13 lipca 1928 r.

Udzielono 27 maja 1931 r.

Pierwszeństwo: 21 lipca 1927 r. dla zastrz. 1 (Niemcy).

Semikarbazony oksy-aldehydo- i oksy-ketonoarsenobenzenów, znajdujące zastosowanie, jako środki lecznicze, są w postaci fenolanów w roztworze wodnym zupełnie nietrwałe. Już po krótkim staniu następuje rozkład, który rozpoznaje się po zmętnieniu roztworu.

Obecnie stwierdzono, że odnośne tiosemikarbazony wykazują nadspodziewanie znaczną trwałość. Wodne roztwory fenolanów mogą całymi dniami stać na powietrzu i zmętnienie ich nie występuje wcale. Różnica ta występuje jeszcze wyraźniej przy miareczkowaniu roztworów fenolanów kwasem solnym do zniknięcia odczynu alkalicznego przy próbie fenolftaleinowej. Podczas gdy np. sól sodowa 4,4'-arseno-

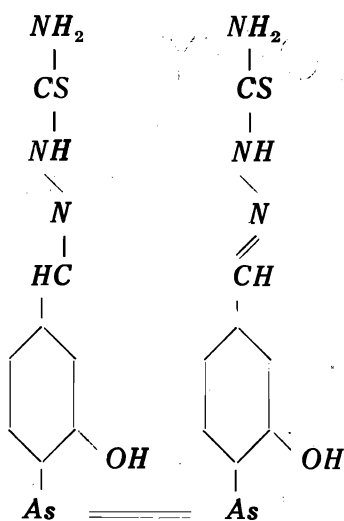
3,3'-dwooksy-benzaldehydosemikarbazonu już po dodaniu nieznacznej ilości kwasu solnego mętnieje, pomimo że roztwór wykazuje odczyn mocno-alkaliczny przy próbie fenolftaleinowej, to natomiast roztwór odnośnej tiopochodnej mętnieje dopiero na krótko przed zniknięciem odczynu alkalicznego przy próbie na fenolftaleinę.

Ta różnica między niezawierającymi siarki i siarkowymi semikarbazonami jest nadspodziewana. Znaczna trwałość tych ostatnich posiada doniosłe znaczenie w lecznictwie.

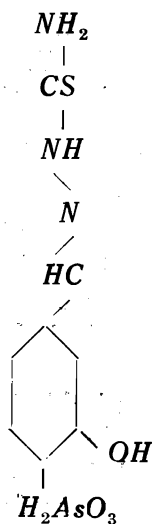
Wymienione związki otrzymuje się, zadając odnośne kwasy oksy-aldehydo-względnie oksy-ketono-arsinowe tiosemikarbazylem i przeprowadzając otrzymane

kwasy tiosemikarbazonoarsinowe zapomocą środków redukujących w związki arsenowe lub też redukując uprzednio kwasy aldehydo- względnie ketonoarsinowe na związki arsenowe i dopiero wtedy zadając te ostatnie tiosemikarbazydem, poczem otrzymane arseno - oksytiosemikarbazony przeprowadza się jak zwykle w ich sole sodowe, które ewentualnie strąca się zapomocą odpowiedniego środka osadzającego.

Przykład I. Tiosemikarbazon 1,1'-dwuformylo-3,3'-dwouksyarsenobenzeny.



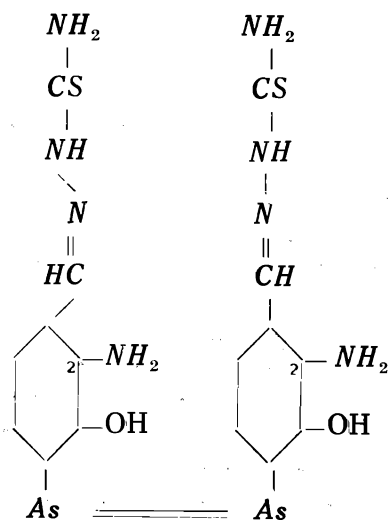
24 g kwasu 3-okszy-benzaldehydo-tiosemi-karbazono-4-arsinowego o wzorze



otrzymanego po dodaniu kwasu 3-okszy-benzaldehydo-4-arsinowego tiosemikarbazydem, rozpuszcza się, ogrzewając nieznacznie w 500cm³ alkoholu z dodatkiem 46 cm³ 35%-ego alkoholowego kwasu solnego, poczem powstały roztwór przesącza się i ochładza. Mieszając i ochładzając, dodaje się 180 cm³ 25%-ego kwasu podfosforawego i 2 cm³ kwasu jodowodorowego (s=1,7) wskutek czego następuje szybko osadzanie się żółtego związku arsenowego. Po kilkogodzinnem odstaniu powstały osad odsącza się, przemywa alkoholem i eterem i suszy w próżni. Przeprowadzenie w fenolan uskutecznia się zapomocą rozpuszczenia 10, 8 g arsenofenolu w 60 cm³ n-lugu sodowego i osadzenia soli sodowej alkoholem.

Ten sam produkt otrzymuje się, skoro uprzednio zredukować kwas aldehydoarsinowy na arseno-benzen i ten ostatni zadąć tiosemikarbazydem.

Przykład II. Tiosemikarbazon 1,1'-dwuformylo-2,2'-dwoamino-3,3'-dwouksy - arsenobenzen.

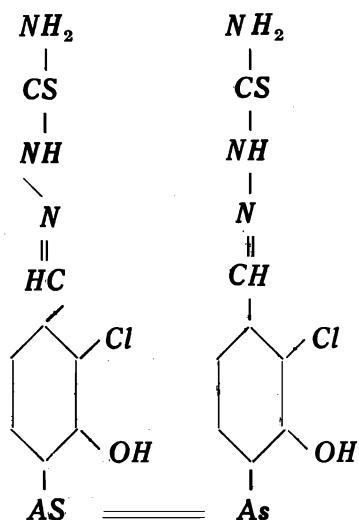


10 g kwasu 2-amino-3-okszy-benzaldehydo-tiosemikarbazono-4-arsinowego, otrzymanego zapomocą redukcji z kwasu 2-nitro-3-okszy-benzaldehydo - tiosemikarbazono-4 -

arsinowego, rozpuszcza się, ogrzewając umiarkowanie, w 190 cm³ spirytusu z dodatkiem 20 cm³ 6 *n*-alkoholowego kwasu solnego. Powstały roztwór ochładza się i wstrząsając zadaje 65 cm³ 25%-ego kwasu podfosforowego i 0,6 cm³ kwasu jodowodorowego (s = 1,7). Po krótkim czasie przezroczysty roztwór mętnieje i osadza się arsenobenzen. Roztworowi daje się odstąć przez kilka godzin, wstrząsając czę-

sto, poczem wytworzony osad się odsącza, przemywa alkoholem i eterem i suszy w próżni. 6 g otrzymanego arsenobenzenu rozpuszcza się w 36 cm³ 2 *n*-ługu sodowego. Wytworzoną sól sodową osadza się, dodając 120 cm³ alkoholu, poczem przemywa się ją alkoholem i eterem i suszy w próżni.

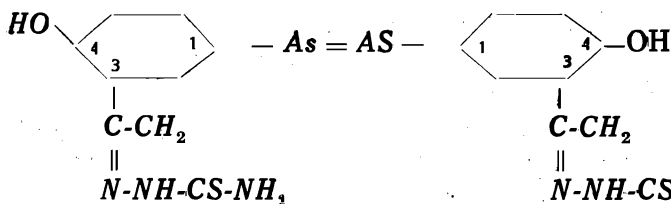
Przykład III. Tiosemikarbazon 1,1'-dwuformylo-2,2'-dwuchloro-3,3'-dwuoksy - arsenobenzenu.



14 g kwasu 2-chloro-3-oksy-benzaldehydo-tiosemikarbazono-4-arsinowego, otrzymanego zapomocą zadania kwasu 2-chloro-3-oksy-benzaldehydo-4-arsinowego tiosemikarbazydem, rozpuszcza się w 250 cm³ spirytusu, zawierającego 30 cm³ 6 *n*-alkoholowego kwasu solnego i do ochłodzonego roztworu wprowadza się 80 cm³ 25%-ego kwasu podfosforowego i 1 cm³ kwasu jodowodo-

rowego (s = 1,7). Po kilkugodzinnem odstaniu utworzony arsenobenzen odsącza się, przemywa alkoholem i eterem i zapomocą rozpuszczenia go w 70 cm³ 2 *n*-ługu sodowego i osadzenia 250 cm³ spirytusu przeprowadza w sól sodową.

Przykład IV. Tiosemikarbazon 1,1'-dwuoksy-2,2'-dwuacetyloarseno-benzenu



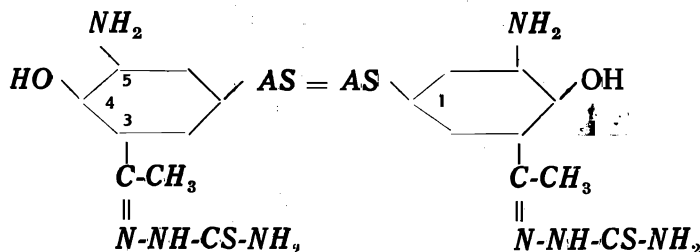
13 g tiosemikarbazonu kwasu 1-oksy-2-acetylo-benzenu-4-arsinowego rozpuszcza się

w 200 cm³ alkoholu i 15 cm³ 6 *n*-alkoholowego kwasu solnego. Do tego dodaje się

mieszaninę 40 cm³ 50%-ego kwasu podfosforowego i 1 cm³ kwasu jodowodorowego (s = 1,7) i pozostawia przez noc w temperaturze pokojowej w celu odstania się. Utworzony osad jest tiosemikarbazonem 1,1'-dwo-oksy-2,2'-dwuacetylo-arsenobenzenu, który się odsąca, przemywa alkoholem i eterem i suszy. W celu przeprowadzenia w sól sodową tiosemikarbazon rozpuszcza się w 50 cm³ 2 n-ługu sodowe-

go i przesącza. Roztwór wprowadza się do 600 cm³ alkoholu, utworzony osad odsąca, przemywa eterem i suszy. W ten sposób otrzymuje się związek sodowy tiosemikarbazonu w postaci żółtozabarwionego proszku, który z łatwością rozpuszcza się w wodzie.

Przykład V. Tiosemikarbazon 1,1'-dwo-oksy-2,2'-dwuacetylo-6,6'-dwuamino-4,4'-arsenobenzenu



11,5 g tiosemikarbazonu kwasu 1-oksy-2-acetylo-6-aminobenzenu-4-arsinowego rozpuszcza się w 200 cm³ wody i 12 cm³ 5 n-ługu sodowego, zadaje roztworem 52 g podsiarczynu sodowego w 200 cm³ wody i ogrzewa w ciągu godziny w temperaturze 60 — 65° C. Wydzielony arsenobenzen odsąca się, przemywa wodą, rozpuszcza w 30 cm³ 2 n-ługu sodowego i osadza alkoholem. Utworzony związek sodowy przemywa się alkoholem i eterem i suszy w próżni.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania tiosemikarbazonu 1,1'-dwoformylo-3,3'-dwooksy-arsenobenzenu, znamienny tem, że albo odpowiadający mu kwas arsinowy zadaje się tiosemikarbazydem i otrzymany kwas tiosemikarbazono-arsinowy przeprowadza zapomocą środka redukującego w związek arsenowy, albo też kwas 1-formylo-3-oksybenzeno-4-arsinowy redukuje się uprzednio na związek arsenowy, który następnie zadaje się tiosemikarbazydem, poczem po-

wstały związek arsenowy przeprowadza się w sposób zwykły w sól sodową, którą ewentualnie osadza się zapomocą odpowiedniego środka strącającego.

2. Sposób otrzymywania tiosemikarbazonów arsenofenolo-aldehydów i arsenofenolo-ketonów, znamienny tem, że albo odpowiednie kwasy oksyaldehydo- i oksyketonarsinowe zadaje się tiosemikarbazydami i otrzymane kwasy tiosemikarbazonoarsinowe przeprowadza zapomocą środków redukujących w związki arsenowe, albo też kwasy aldehydo- i ketonoarsinowe redukuje się uprzednio na związki arsenowe, które następnie zadaje się tiosemikarbazydami, poczem otrzymane arseno-oksytiosemikarbazony przeprowadza się w sposób zwykły w sole sodowe, które ewentualnie osadza się zapomocą odpowiednich środków strącających.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.