

20 stycznia 1927 r.

607 f, 9/74²

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 4446.

Kl. 12 q 15.

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

Sposób otrzymywania nowych aromatycznych związków karbonylowych z trójwartościowym arsenem.

Zgłoszono 15 marca 1922 r.

Udzielono 16 marca 1926 r.

Pierwszeństwo: 18 marca 1921 r. (Austria).

Jak wiadomo grupa karbonylowa w aldehydach i ketonach łatwo wchodzi w reakcję i aldehydy oraz ketony bardzo łatwo wchodzi w działanie zamienne z odczynnikami najrozmaitszego rodzaju. Powszechnie znana jest np. skłonność do redukcji wymienionych ciał najrozmaitszymi środkami redukcyjnymi. Wiadomo dalej, że grupy karbonylowe dają z dwusiarczynami i hydrosiarczynami wytwory addycyjne o budowie podobnej do estrów. Dalszy przykład łatwej naruszalności grupy karbonylowej podaje Fossek (Wiener Monatshefte tom 5, str. 625 i tom 7, str. 20), zaznaczając, że aldehydy, ketony, amidy kwasowe i t. p. związki dają z trójchlorem fosforu kwasy fosfinowe.

Nieoczekiwanie spostrzeżono obecnie, że można poddać redukcji związki aromatyczne, zawierające obok reszty kwasu arsenowego jedną albo więcej grup karbonylowych w wiązaniu niecyklowem, np. aromatyczne kwasy aldehydoarsenowe albo ketoarsinowe tak, że redukcja będzie się tyczyć tylko grupy arsenowej, w ten sposób można redukować kwasy arsinowe typu $R As O_3 H_2$ do tlenków $R As-O$, a te tlenki do związków arsenowych $RAs=AsR$, albo też można bezpośrednio kwasy arsinowe redukować do związków arsenowych, nie naruszając grup karbonylowych.

Dla dokonania tej redukcji nadają się zwłaszcza środki redukujące pięciwartościowy arsen np. hydrosiarczyn sodowy,

tróchlorok fosforu, kwas fosforowy, kwas siarkowy, razem z jodowodorem, dwusiarczyn sodowy 1 t. p. związku.

Otrzymane w ten sposób nowe związki posiadają cenne własności lecznicze i dostarczają oprócz tego pochodnych o wysoce skutecznych własnościach zabójczych dla trypanoidów i spirilloidów.

Przykład I. 5 g kwasu benzaldehydroarsinowego rozpuszcza się w 4 cm³ norm. ługu sodowego (= 2 cząst.) i roztwór rozcieńcza się 80 cm³ wody. Roztwór ten dodaje się do roztworu 50 g hydrosiarczyny sodowego i 10 g chlorku magnezowego w 200 cm³ wody, i miesza się dokładnie w temperaturze około 60° przez 1½ godz.

Wydzielany podczas reakcji arsenobenzol po odsączeniu i przemyciu suszy się w próżni, przyczem barwa związku ciemnieje. Przy ogrzaniu ponad 260°C następuje rozkład.

Przykład II. 6,6 g 1-oksy-6-nitro-2-butyro-4-arsinowego kwasu rozpuszcza się w 100 cm³ ługu sodowego i rozcieńcza się 70 cm³ wody. Roztwór ten wlewa się, przy ciągłym mieszaniu, do roztworu 13 g chlorku magnezowego i 76 g hydrosiarczyny sodowego w 330 cm³ wody i miesza się w ciągu 1—1½ godz. w temp. 60°, poczem wydzielony produkt po odsączeniu i przemyciu suszy się w próżni. Otrzymany arsenobenzol ciemnieje stopniowo przy ogrzewaniu ponad 100°, ale nie topi się.

Przykład III. 1 g kwasu p-acetofenonoarsinowego zalewa się 5 cm³ roztworu dwusiarczyny sodowego. Przy ogrzewaniu na płomieniu bezpośrednio, przechodzi substancja na moment do roztworu, poczem natychmiast wydziela się tlenek arsiny. Przy ogrzewaniu ½ godzinnem na kąpieli wodnej reakcja jest ukończona. Otrzyma-

ny produkt odsącza się, przemywa i suszy się na porowatym talerzu. Tlenek arsenu tworzy z ługiem sodowym trudno rozpuszczalną sól sodową, która po dodaniu wody rozpuszcza się. Z roztworu tego można strącić znowu tlenek arsenu w postaci białego obfitego osadu przez dodanie roztworu salmjaku. Tlenek topi się około 260°—265° na żółto brunatny stop.

Przykład IV. 1,2 g kwasu 1-oksy-6-nitro-2-acetofenonoarsinowego rozpuszcza się w 24 cm³ wody i 8,8 cm³ n ługu sodowego i przesącza się. Do roztworu dodaje się 0,4 g jodku potasowego, 16 cm³ kwasu siarkowego (1 : 5) i przepuszcza się w ciągu 1 godz. dwutlenek siarki, chłodząc wodą. Dobrze zamknięte naczynie pozostawia się w spokoju przez 24 godz., poczem odsącza się powstały tlenek arsiny i suszy się go na porowatym talerzu. nierozpuszczalny w ługu sodowym, strącony roztworem salmjaku stapia się tlenek arsiny przy 230—235° na czarno-brunatną masę.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania nowych aromatycznych związków karbonylowych z trójwartościowym arsenem, znamienny tem, że związki aromatyczne, zawierające obok reszty kwasu arsenowego jedną albo więcej grup karbonylowych w wiązaniu nie cyklowem, jak np. aromatyczne kwasy aldehydoarsinowe albo ketonarsinowe poddaje się redukcji odnoszącej się jedynie do grup arsenowych.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler.
Zastępca: M. Kryzan,
rzecznik patentowy.