

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 28853.

Kl. 12 q, 32/30.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

MKP 607

**Sposób wytwarzania związków arsenobenzenoformaldehydodwusiarczynowych,
podstawionych w grupach aminowych.**

Zgłoszono 20 maja 1937 r.

Udzielono 14 lipca 1939 r.

Pierwszeństwo: 22 maja 1936 r. (Niemcy).

Z patentu nr 16609 wiadomo, że aminoarsenobenzeny można kondensować z tlenkami alkylenowymi i formaldehydodwusiarczynem sodowym na związki oksyalkyloaminoarsenobenzenoformaldehydodwusiarczynowe.

Obecnie stwierdzono, że otrzymuje się te same związki kondensując kwasy oksyalkyloaminobenzenoarsinowe razem z kwasami aminobenzenoarsinowymi, zawierającymi ewentualnie również resztę oksyalkylową, na asymetryczne pochodne arsenobenzenowe i wprowadzając resztę formaldehydodwusiarczynu sodowego do jednej grupy aminowej.

Zamiast kwasów arsinowych można stosować również ich produkty redukcji,

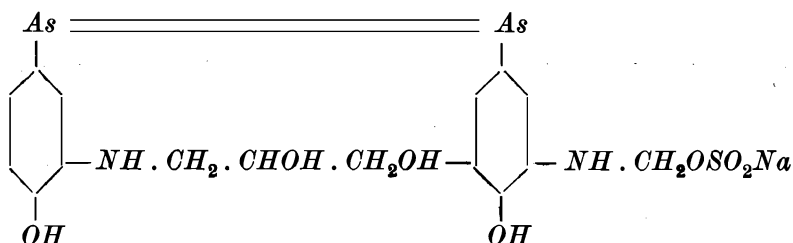
tj. tlenki arsinowe względnie dwuchlorki arsinowe i arsyny.

Te same związki otrzymuje się również kondensując molowe ilości wagowe symetrycznych oksyalkyloaminoarsenobenzenów z symetrycznymi aminoarsenobenzenami, zawierającymi ewentualnie również resztę oksyalkylową, na odpowiednie asymetryczne arsenobenzeny i wprowadzając te arsenobenzeny w reakcję z formaldehydodwusiarczynem sodowym. Można również jako substancję wyjściową stosować symetryczny związek aminoarsenobenzenoformaldehydodwusiarczynowy i kondensować go z symetrycznym oksyalkyloaminoarsenobenzenem.

Przykład I. 30,7 g kwasu 3-(dwu-

oksypropylo) - amino - 4 - oksybenzeno - 1 - arsinowego rozpuszcza się razem z 23,3 g kwasu 3-amino - 4-oksybenzeno - 1-arsinowego i 40 g jodku potasowego w 600 cm³ 10%-owego kwasu solnego, odbarwia otrzymany roztwór węglem zwierzęcym i zadaje 80 cm³ 50%-owego kwasu podfosforowego. Temperatura podnosi się przy tej reakcji do mniej więcej 36°C. Przy wlewaniu tego roztworu reakcyjnego z równoczesnym mieszaniem go do stężonego kwasu solnego wydziela się żółty osad chlorowodoru 3-(dwuoksypropylo) - amino - 4 - oksy - 3' - amino - 4' - oksyarsenobenzeno. Otrzymany związek rozpuszcza się łatwo w wodzie. Zamiast kwasu podfosforowego

można stosować również i inne środki redukujące, jak np. podsiarczyn sodowy. Z wodnego roztworu 47,55 g chlorowodoru wytrąca się wolną zasadę za pomocą węgla sodowego, po czym otrzymany związek odsącza się pod ciśnieniem, zawiesza w wodzie i ogrzewa do mniej więcej 50°C z wodnym roztworem 12,8 g formaldehydodwusiarczyny sodowej, aż do otrzymania roztworu przezroczystego. Z roztworu tego wytrąca się przez dodanie mieszaniny alkoholu etylowego i eteru 3-(dwuoksypropylo) - amino - 4-oksy - 3'-amino - 4' - oksyarsenobenzenoformaldehydodwusiarczyny sodowej o wzorze:



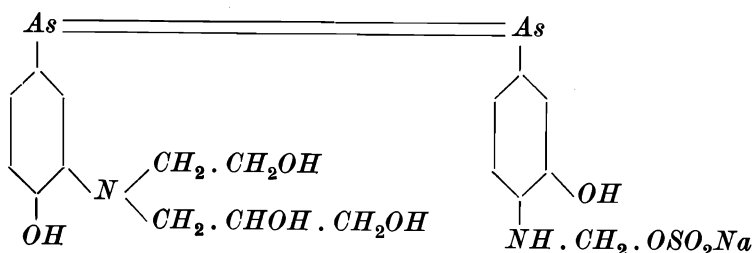
w postaci żółtego osadu, który odsącza się pod ciśnieniem i przemywa eterem. Otrzymany preparat rozpuszcza się łatwo w wodzie i wykazuje te same właściwości chemiczne i farmakologiczne, co i związek, otrzymany według przykładu II patentu nr 16609. Kwas 3-(dwuoksypropylo)-amino - 4 - oksybenzeno - 1 - arsinowy, stosowany jako produkt wyjściowy, otrzymuje się działając na ciepło jednym molem glicydu na kwas 3-amino - 4-oksybenzeno-1-arsinowy; tak otrzymany produkt reakcji stanowi bezbarwny proszek, rozpuszczający się łatwo w roztworze sody.

Przykład II. 35,1 g kwasu 3-(dwuoksypropyloksyetylo) - amino - 4 - oksybenzeno - 1-arsinowego, wytworzonego według przykładu VII patentu nr 22 158, i 23,3 g kwasu 3-oksy - 4-aminobenzeno-1-arsinowego, który można otrzymać we-

dług patentu niemieckiego nr 244 166, rozpuszcza się w kwasie solnym i redukuje w sposób, opisany w przykładzie I, za pomocą kwasu podfosforowego w obecności jodku potasowego na chlorowodorek 3 - (dwuoksypropyloksyetylo) - amino - 4-oksy - 3' - oksy - 4' - aminoarsenobenzen. Otrzymany związek rozpuszcza się łatwo w wodzie. 52 g tego chlorowodoru rozpuszcza się w wodnym alkoholu metylowym, po czym dodaje się kroplami 8 cm³ 39%-owego roztworu dwusiarczyny sodowej, a następnie 10 cm³ 30%-owego aldehydu mrówkowego. Następnie mieszaninę tę miesza się w ciągu krótkiego czasu, dodaje znowu 10,4 cm³ roztworu dwusiarczyny sodowej oraz roztwór 13,9 g siarczyny sodowej w 42 cm³ wody i zadaje zobojętniony roztwór, w celu strącenia otrzymanego związku, alkoholem etylowym.

Wskutek tego wydziela się 3-(dwuoksypropylooksyetylo) - amino - 4 - oksy - 3' -

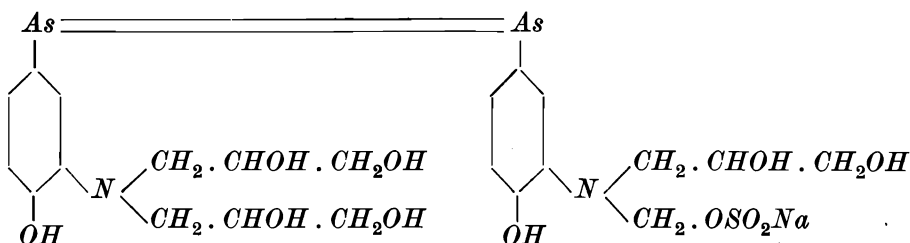
oksy - 4' - aminoarsenobenzenoformaldehydodwusiarczyny sodowy o wzorze:



w postaci żółtego osadu, który odsącza się pod ciśnieniem i przemywa eterem. Otrzymany związek rozpuszcza się łatwo w wodzie.

Przykład III. 38,1 g kwasu 3-(bis-dwuoksypropylo) - amino-4-oksybenzeno-1-arsinowego, otrzymanego według przykładu I patentu nr 22 158, i 30,7 g kwasu 3-(dwuoksypropylo) - amino - 4-oksybenzeno - 1-arsinowego (porównać przykład

I) redukuje się w sposób wyżej podany na chlorowodorek 3-(bis - dwuoksypropylo)-amino - 4-oksy-3'-(dwuoksypropylo) - amino-4'-oksyarsenobenzen, a następnie przeprowadza się za pomocą formaldehydodwusiarczyny sodowego w 3-(bis-dwuoksypropylo) - amino - 4-oksy - 3'-(dwuoksypropylo) - amino - 4'-oksyarsenobenzenoformaldehydodwusiarczyny sodowy o wzorze:



Otrzymany ciemno żółty proszek rozpuszcza się łatwo w wodzie.

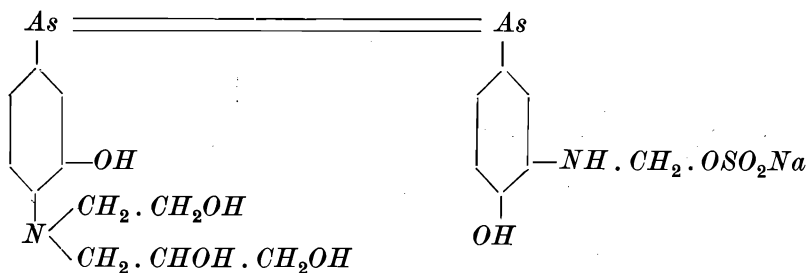
Przykład IV. 35,1 g kwasu 3-oksy-4-(dwuoksypropylooksyetylo) - aminobenzeno - 1-arsinowego, który można otrzymać przez działanie jednego mola tlenku etylenowego i jednego mola glicydu na kwas 3-oksy - 4-aminobenzeno - 1-arsinowy, wytworzony według patentu niemieckiego nr 244 166, rozpuszcza się w 60 cm³ wody, odbarwia za pomocą węgla zwierzęcego i zadaje wodnym roztworem 4,8 g jodku potasowego. Po wprowadzaniu bezwodnika kwasu siarkawego w ciągu dłuższego czasu wlewa się żółto zabarwioną

ciecz mieszając do mieszaniny alkoholu etylowego i eteru, przy czym wydziela się osad tlenku 3-oksy - 4-(dwuoksypropylooksyetylo) - aminobenzeno - 1-arsinowego, który odsącza się pod ciśnieniem i przemywa eterem.

W razie działania w roztworze kwasu solnego 31,7 g tego tlenku arsinowego na 18,5 g 3-amino - 4-oksybenzeno - 1-arsinu, otrzymanego według patentu niemieckiego nr 251 571, powstaje z wydzielaniem się ciepła chlorowodorek 3-oksy - 4-(dwuoksypropylooksyetylo) - amino - 3'-amino-4'-oksyarsenobenzen, który strąca się przez dodanie alkoholu etylowego w posta-

ci żółtego proszku i przeprowadza się w sposób zwykły za pomocą formaldehydodwusiarczynu sodowego w odpowiedni

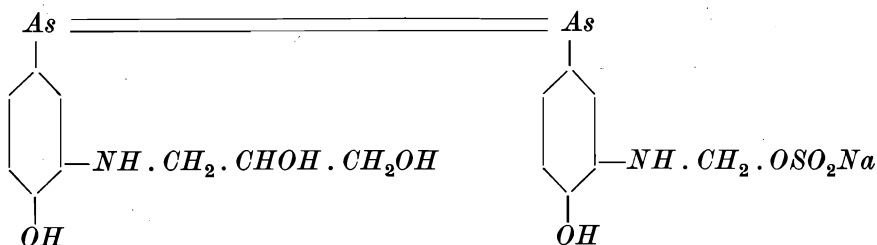
3-oksy - 4-(dwuoksypropylooksyetylo) - amino-3' - amino-4' - oksyarsenobenzenoformaldehydodwusiarczyny sodowy o wzorze:



Otrzymany ciemnożółty proszek rozpuszcza się bardzo łatwo w wodzie.

Przykład V. 43,9 g dwuchlorowodoru 3,3'-dwaamino - 4,4'-dwaoksyarsenobenzenu, otrzymanego według patentu niemieckiego nr 224 953, i 58,7 g dwuchlorowodoru 3,3'-bis-(dwaoksypropylo) - amino-4,4'-dwaoksyarsenobenzenu, otrzymanego w sposób odpowiedni z kwasu 3-(dwaoksypropylo) - amino - 4 - oksybenzeno-1-arsinowego, rozpuszcza się w 500 cm³ wody i ogrzewa do mniej więcej 80°C. O-

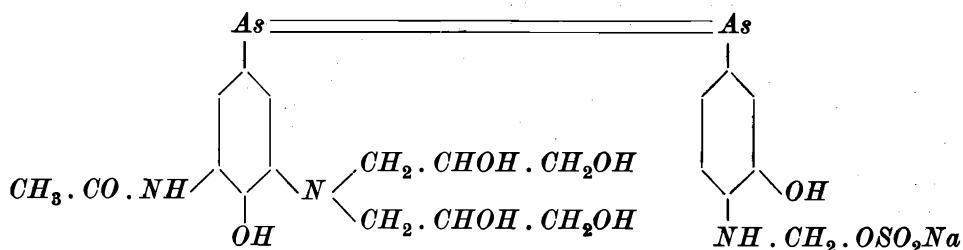
trzymany roztwór mieszając wlewa się do alkoholu etylowego, po czym wydziela się żółty osad chlorowodoru 3-(dwaoksypropylo) - amino - 4 - oksy - 3' - amino-4' - oksyarsenobenzenu, który odsącza się pod ciśnieniem i przeprowadza w sposób według przykładu I za pomocą formaldehydodwusiarczyny sodowego w 3 - (dwaoksypropylo) - amino - 4 - oksy - 3' - amino - 4' - oksyarsenobenzenoformaldehydodwusiarczyny sodowy o wzorze:



Związki te, otrzymywane różnymi sposobami, wykazują te same właściwości chemiczne i farmakologiczne.

Przykład VI. 42,45 g dwuchlorowodoru 3,3'-dwa - (bisdwaoksypropylo) - amino - 4,4' - dwaoksy - 5,5' - dwa - (acetyloamino)-arsenobenzenu rozpuszcza się w 250 cm³ wody i ogrzewa, po zobojętnieniu za pomocą węgla sodowego, w ciągu krótkiego czasu razem z roztworem 21,95 g

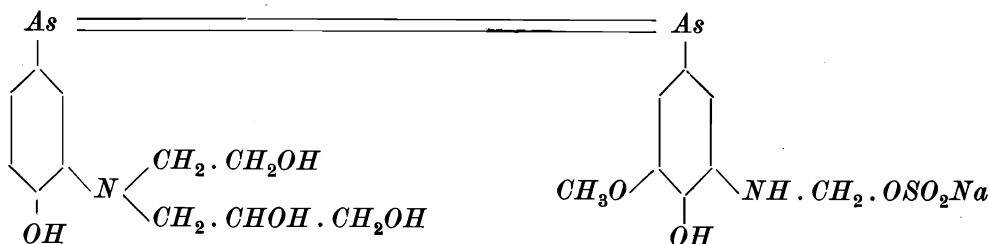
3,3'-dwaoksy - 4,4'-dwaaminoarsenobenzenodwu - (formaldehydodwusiarczyny sodowego) w 250 cm³ wody do mniej więcej 80°C. Otrzymaną ciecz przezroczystą mieszając wlewa się do mieszaniny alkoholu etylowego i eteru, po czym wydziela się 3 - (bisdwaoksypropylo) - amino - 4 - oksy - 5-acetyloamino - 3'-oksy - 4'-aminoarsenobenzeno - formaldehydodwusiarczyny sodowy o wzorze:



w postaci ciemnożółtego osadu, który od-
sącza się pod ciśnieniem i przemywa ete-
rem. Ten sam związek otrzymuje się re-
dukując odpowiednie kwasy arsinowe za
pomocą kwasu podfosforowego i wprowa-
dzając otrzymany produkt redukcji w re-
akcję z formaldehydodwusiarczynem so-
dowym.

Przykład VII. 33,75 g dwuchlorowo-
dorku 3,3'-bis - (dwuoksypropylooksyety-
lo) - amino - 4,4'-dwuoksyarsenobenzenu
(porównać przykład II) kondensuje się
według przykładów poprzednich na ciepło
w roztworze wodnym z 24,95 g dwuchloro-

wodorku 3,3' - dwuamino - 4,4'-dwuoksy-
5,5' - dwu - (metoksy) - arsenobenzenu,
wytwarzanego w sposób zwykły z kwasu
otrzymywanego według przykładu I pa-
tentu niemieckiego nr 555241, na chloro-
woderek 3 - (dwuoksypropylooksyetylo) -
amino-4-oksy - 3'-amino - 4'-oksy - 5'-met-
oksyarsenobenzenu i przeprowadza go w
roztworze wodnym za pomocą formalde-
hydodwusiarczyny sodowego w 3 - (dwu-
oksypropylooksyetylo) - amino - 4-oksy -
3'-amino - 4'-oksy - 5'-metoksyarsenoben-
zenoformaldehydodwusiarczyny sodowy o
wzorze:



Otrzymany związek stanowi żółty pro-
szek, rozpuszczający się łatwo w wo-
dzie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania związków
arsenobenzenoformaldehydodwusiarczyno-
wych, podstawionych w grupach amino-
wych, znamienny tym, że kwasy oksyalky-
loaminobenzenoarsinowe względnie ich

produkty redukcji, tj. tlenki arsinowe
względnie dwuchlorki arsinowe i arsiny,
kondensuje się z kwasami aminobenzeno-
arsinowymi, które również mogą zawierać
resztę oksyalkylową, albo z ich produkta-
mi redukcji na asymetryczne pochodne ar-
senobenzenowe, po czym otrzymane pro-
dukty kondensacji wprowadza się w reak-
cję z formaldehydodwusiarczynem sodo-
wym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-

ny tym, że molowe ilości symetrycznych oksyalkyloaminoarsenobenzenów kondensuje się z symetrycznymi aminoarsenobenzenami, które również mogą zawierać resztę oksyalkylową, na odpowiednie arsenobenzeny asymetryczne, a reakcję z formaldehydodwusiarczynem sodowym prze-

prowadza się przed wspomnianą kondensacją lub po niej.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: inż. W. Zakrzewski,
rzecznik patentowy.