

24 listopada 1924 r.

URZĄD PATENTOWY



COZ f 9/40

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 428.

Kl. 12 o 26.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.,
Leverkusen pod Kolonją n/R. (Niemcy).

Sposób otrzymywania chlorowcowanych kwasów arsenawych.

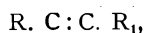
Zgłoszono: 3 lipca 1920 r.

Udzielono: 11 sierpnia 1924 r.

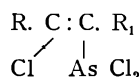
Pierwszeństwo: 8 lutego 1915 r. (Niemcy).

W patencie niem. № 257641 zastrzeżony jest sposób przeprowadzania kwasów szeregu acetylenowego i ich pochodnych w kwasy tłuszczowe, zawierające arsen i chlorowce. Sposób ten wyróżnia się tem, że do tych kwasów acetylowanych przyłącza się trójhaloide arsenu i otrzymane w ten sposób produkty przyłączenia traktuje się dalej w odpowiedni sposób.

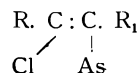
Zupełnie niespodziewanie znaleziono, że również i węglowodory szeregu acetylenowego przy traktowaniu trójhaloidekami arsenu przyłączają pierwiastki tych ostatnich. W ten sposób otrzymuje się, przy działaniu, np., As Cl_3 na którykolwiek węglowódor o wzorze ogólnym



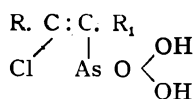
ciało o następującej budowie:



Te pierwotnie powstające produkty, przy następem traktowaniu wodą, przechodzą w związki chlorowcowe tlenku arsenu odpowiednich węglowodorów, które mogą być również określone jako chlorowco-arsinozo-związki, np., produkt wyżej przytoczony przechodzi w:



Pod wpływem czynników utleniających, otrzymuje się z tych związków tlenku arsenowego, jak również i bezpośrednio z produktów przyłączenia trójhaloidek arsenu do węglowodorów acetylenowych, dzięki ich zdolności krystalizacyjnej, wyśmienite chlorowcowane kwasy arsinowe, np., z tegoż tlenku arsenu kwas arsinowy o wzorze:



Przedstawiają one, w postaci swych krystalicznych soli, związki arsenowe nadające się do zastrzykiwań.

Przykład 1.

240 cz. heptynu z 900 cz. tróchlorku arsenu ogrzewa się, pod chłodnicą zwrotną przez 16 godzin, do 100°; nie zużyty tróchlorok arsenu oddestylowuje się w próżni, pozostałość oleistą rozpuszcza się w 3000 cz. eteru wilgotnego i osadza aniliną, dopóki przefiltrowana próbka nie przestanie dawać osadu z aniliną. Roztwór eterowy odsysa się i przemywa się najpierw wodą zawierającą kwas solny, następnie czystą wodą, dopóki woda od przemywania nie przestanie reagować kwaśno na papier kongo. Po wysuszeniu siarczanem sodowym eter oddala się zupełnie w próżni. Tlenek heptynowo-chloro-arsenowy przedstawia się jako gęsty, ciemny, trochę nadgryzający skórę płyn.

Przykład 2.

44 części tlenku heptyno-chloro-arsenowego rozpuszcza się w 400 cz. acetonu i osadza tak długo, przy oziębianiu i mieszaniu 3% roztworem wody utlenionej, aby próba płynu nawet po dłuższym staniu barwiła roztwór tytanowy. Otrzymany w ten sposób roztwór kwasu arsinowego skłóca się z 500 cz. eteru, oddziela eter, przemywa się jeszcze raz rozcieńczonym ługiem sodowym i wodą, alkaliczną wodę od przemywania zakwasza się znów kwasem solnym i połączone roztwory wodne wyparowuje w próżni przy 60° do 70°, dopóki nie wykrystalizuje się kwas arsinowy. Po oziębieniu odsysa się otrzymany kwas heptyno-chloro-arsinowy, dla oddzielenia niewielkich ilości oleistych zanieczyszczeń, przemywa się w niewielkiej ilości eteru i ostatecznie przekrystalizowuje z 50 cz. go-

raczej wody z dodatkiem węgla zwierzęcego. Kwas heptyno-chloro-arsinowy wydziela się w postaci igieł połączonych w pęczki, które się odsysa i przemywa wodą. Punkt topl. 115°.

W celu otrzymania soli sodowej zawieszają kwas krystaliczny w niewielkiej ilości wody, dodaje ługu sodowego do słabo-alkalicznej reakcji, strąca płyn acetonem, odsysa sól sodową i przekrystalizowuje z alkoholu. Tworzy ona białe błyszczące listeczki, które łatwo rozpuszczają się w wodzie, dając obojętną reakcję.

Kwas heptyno-chloro-arsinowy tworzy więc, jak to jest znanem, dla innych kwasów arsinowych sól jednosodową.

Przykład 3.

110 cz. oktynu ogrzewa się z 660 cz. trójbromku arsenu przez 15 godzin na łaźni parowej. Po ochłodzeniu rozpuszcza się produkt reakcji w 2000 cz. eteru i zadaje tak długo aniliną, dopóki próbka odfiltrowana nie przestanie z nią dawać osadu, ściśle odsysa się, przemywa roztwór eterowy wodą zawierającą kwas solny, a następnie czystą wodą aż do reakcji obojętnej wody od przemywania. Po wysuszeniu nad siarczanem sodu odparowuje się zupełnie eter w próżni. Tlenek oktyno-bromo-arsenowy tworzy ciemno brązowy płyn oleisty, który miesza się w każdym stosunku z eterem, chloroformem i benzolem.

Przykład 4.

56 cz. tlenku oktyno-bromo-arsenowego rozpuszcza się w 400 cz. acetonu, utlenia w sposób opisany w przykładzie 2 i przerabia dalej. Po zagęszczeniu roztworu wodnego w próżni, odessaniu i przemyciu eterem, pozostaje kwas oktyno-bromo-arsenowy jako biała masa krystaliczna, która po rozpuszczeniu w 150 cz. gorącej wody krystalizuje się w długich

bezbarwnych, błyszczących igłach. Punkt topl. 129° do 130°.

Przykład 5.

Według sposobu opisanego w przykładzie 2, reaguje się trójbromkiem arsenu na oktyln, nie zużyty zaś trójbromek arsenu oddestylowuje się w próżni, a 85 cz. pozostałości rozpuszcza w suchym dwusiarczku węgla. Roztwór ten przy oziębianiu lodem i mieszaniu osadza się powoli roztworem 32 cz. bromu w dwusiarczku węgla, pozostawia na krótki czas w spokoju i następnie skłóca z równą objętością zimnej wody. Po wysuszeniu oddestylowuje się w próżni każdą z 2 warstw osobno, pozostałość roztworu w siarczku węgla znów rozpuszcza się w eterze, roztwór eterowy przemywa rozcieńczonym ługiem sodowym i wodą, a roztwór wodny znów zakwasza. Pozostałość warstwy wodnej rozpuszcza się w ciepłej wodzie, filtruje od zanieczyszczeń i następnie połączone roztwory wodne zagęszcza w próżni do

wykrystalizowania się kwasu oktyno-bromo-arsinowego.

Wykrystalizowany kwas odsysa się, przemywa niewielką ilością eteru i przekrystalizowuje się z wody.

W podobny sposób przebiega reakcja przy użyciu innych węglowodorów szeregu acetylenowego lub innych połączeń chlorowcowych arsenu. Również zamiast haloidków arsenu można zastosować takie mieszaniny substancji, które dają takie połączenia chlorowcowe arsenu, jak np., mieszanina kwasu arsenawego i chlorku tjonylu i t. d.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania chlorowcowych kwasów arsinowych tem znamieny, że działa się trójhaloidkami arsenu lub mieszaninami substancji, które dają takie trójchlorowcowe związki, na węglowodory szeregu acetylenowego i otrzymane w ten sposób produkty przyłączenia, lub dające się z nich otrzymać tlenki arsenu, traktuje się środkami utleniającymi.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

Zastępca: Cz. Raczynski,
rzecznik patentowy.