

23 października 1925 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Cof 9/10

Nr 2244.

Kl. 12 p 8.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning
(Höchst n. M., Niemcy).**Sposób otrzymywania związków arsenowych szeregu pyrazolonowego.**

Zgłoszono 12 lipca 1920 r.

Udzielono 15 czerwca 1925 r.

Pierwszeństwo: 15 grudnia 1917 r. (Niemcy).

Wykryto, że związki arsenowe, pochodzące z 4-amino-2-3-dwu-alkilo-1-arylo-5-pyrazolonu, które w grupie 4-aminowej zawierają mogącą dawać sole grupę kwasową w rodzaju np. CH_2COOH , CH_2OSOH , posiadają własności bardzo cenne, gdyż przy nieznacznych własnościach trujących działają zabójczo na spiryle. Znajdują one zastosowanie przy chorobach wywołanych temi drobnoustrojami, w postaci trwałych swych soli alkalicznych, rozpuszczających się o odczynie obojętnym i pozostających też trwałymi w roztworze.

Sposób otrzymywania nowych związków polega na tem, że do związków, arseno-dwu(4-amino-2-3-dwualkilo-1-arylo-5-pyrazolonu), otrzymywanych zapomocą re-

akcyj znanych, zostają wprowadzone grupy kwasowe; tworzą one proszek żółty, nierozpuszczalny w wodzie i alkoholu, rozpuszczalny zaś łatwo w rozcieńczonych kwasach mineralnych i ługach lub węglanach alkalicznych i rozkładają się przy nagrzewaniu z kwasami.

Znamienna cecha nowego sposobu polega na tem, że wychodzi się nie z gotowego związku arsenowego, lecz działa się na kwas 4-nitrozo lub 4-nitro-1-fenylo-2-3-dwu-alkilo-5-pyrazolono-arsinowy -aldehyd-sulfoksylatami. Przy tym sposobie pracy zachodzi w jednej jedynej operacji przekształcenie grupy kwasu arsinowego na grupę arsenową, redukcja grupy nitrozowej lub nitrowej na grupę aminową i wpro-

wadzenie reszty alkilenosulfoksyłowej, w tę ostatnią.

Przykład I. 1-(Kwas fenylo-4'-arsinowy) -3-metylo-5-chloropyrazol. 207.5 g 1,4'-aminofenylo-3-metylo-5-chloropyrazolu zostaje rozpuszczone w 1,5 litra wody przez dodanie 200 cm³ stężonego kwasu solnego i dwuazonowane azotynem. Następnie związek dwuazonowy zadaje się w sposób znany według patentów niemieckich 250264, 268172 lub 254092 arseninem. Po zakwaszeniu wypada 1- (kwas fenylo-4'-arsinowy) - 3-metylo-5-chloropyrazol. Daje się przekrystalizować z alkoholu oczyszczonego. Bardzo szybko nagrzany, topi się w temperaturze około 192 — 195°C, tworząc związek bezwodny. Po dodaniu wody krzepnie zpowrotem. Rozkład zupełny następuje dopiero powyżej 290°C.

Przykład II. 1- (Kwas fenylo-4'-arsinowy) -3-metylo-5-pyrazolon, 217 g kwasu arsanilowego zostaje w sposób znany dwuazonowane i wprowadzone do roztworu 500 g chlorku cynawego w 1000 cm³ stężonego kwasu solnego. Następnie dodaje się do roztworu, który zawiera kwas fenylohydrazynoarsinowy, jednorazowo 156 g estru ocetooctowego i miesza się w ciągu 12 godzin, przyczem osadza się trochę arsenopyrazolonu, który należy usunąć przez sączenie.

Dadej roztwór rozcieńcza się wodą, dopóki nie przestanie się cośkolwiek wydzielać, sączy zapomocą ssaka i wytrąconą sól podwójną cyny przemywa wodą. W celu wydzielenia cyny sól tę rozpuszcza się, nagrzewając ją w roztworze sody, a po odsączeniu, z zakwaszonego roztworu wytrąca się 1- (kwas fenylo-4'-arsinowy) -3-metylo-5-pyrazolon), sączy się, przemywa i suszy. Jest trudno rozpuszczalny w wodzie zimnej, daje się przekrystalizować z wody gorącej; w ługu rozpuszcza się łatwo, tworzy żółty związek nitrozowy.

Przykład III. 1- (kwas fenylo-4'-arsino-

wy) -2-3-dwumetylo-5-pyrazolon: 500 g 1- (kwas fenylo-4'-arsinowy) -3-metylo-5-pyrazolon nagrzewa się w ciągu 6 godzin w 120°C z 400 g siarczanu dwumetylowego. Masę regulującą wraz z 1 kg sody kalcynowanej rozpuszcza się w 4 litrach wody i nagrzewa w ciągu 12 godzin w 95°C. Poczem zakwasza się ostrożnie i sączy wytrącony 1- (kwas fenylo-4'-arsinowy) -2-3-dwumetylo-5-pyrazolon. Można go przekrystalizować z wody, jest łatwo rozpuszczalny w kwasach rozcieńczonych i w ługach.

Ten sam związek można otrzymać, metylując 1- (kwas fenylo-4'-arsinowy) -3-metylo-5-pyrazolon otrzymany w przykładzie II.

Przykład IV. 4 Nitrozo-1- (kwas fenylo-4'-arsinowy) -2-3-dwumetylo-5-pyrazolon: 312 g otrzymywanego według przykładu III kwasu pyrazolonoarsinowego zostaje rozpuszczone obliczoną ilością węglanu sodowego w 1 litrze wody, poczem zadaje się 70 g azotynu sodowego rozpuszczonego w 150 g wody i dodaje się jednorazowo równoważną ilość (1 mol), rozcieńczonego kwasu siarkowego. Powstały związek nitrozowy niebieskozielony wypada i może być odsączony; jest związkiem nietrwałym i daje się przechowywać tylko przez czas krótki.

Przykład V. Związek arsenowy z 4-nitrozo-1 (kwas fenylo-4'-arsinowy) -2-3-dwumetylo-5-pyrazolonu: 125 g otrzymanego według przykładu 4 związku nitrozowego wprowadza się, mieszając, do roztworu 1200 g podsiarczynu w 5000 litrów wody. Ogrzewa się w ciągu 2 godzin do 60° — 65°C, odsącza się wypadły osad żółty i przemywa wodą. Aby otrzymać go w stanie czystym, otrzymaną w ten sposób zasadę rozpuszcza się w alkoholu metylowym i kwasie solnym i wytrąca się eterem z roztworu soli kwasu solnego, związek two-

rzy kryształy żółte, łatwo rozpuszczalne w alkoholu metylowym i wodzie.

Przykład VI. Kwas-4'-arseno-dwu- (1-fenylo-2-3-dwumetylo-4-amino-5-pyrazolonu) jednooctowy; 12,54 g soli kwasu solnego 4'-arseno-dwu (1-fenylo-4-amino-2-3-dwumetylo-5-pyrazolonu) rozpuszcza się w 100 cm³ wody, zobojętnia 15%-ym ługiem sodowym i dodaje się do tego 14 g kwasu bromooctowego, rozpuszczonego w 30 g wody. Nagrzewa się krótko do temperatury około 60°C, rozcieńcza wodą i zadaje roztworem sody. Po odsączeniu części nierozpuszczalnych, wytrąca się kwasem octowym związek glicyno-arsenowy. Tworzy on proszek żółty, w wodzie trudno rozpuszczalny i w alkoholu nierozpuszczalny; w kwasie solnym, ługu sodowym i węglanie sodowym rozpuszcza się, tworząc łatwo rozpuszczalne żółte sole alkaliczne.

Stosując w tym przykładzie większy nadmiar kwasu bromooctowego, otrzymuje się podobny do związku glicynowego związek dwuglicynowy.

Przykład VII. Kwas 4'-arseno-dwu (1-fenylo-2-3 - dwumetylo-4-amino-5-pyrazolonu) jednometylenosulfoksylowy. 95 g soli kwasu solnego 4'-arseno-dwu- (1-fenylo-2-3-dwumetylo-4-amino-5-pyrazolonu) rozpuszcza się w 250 cm³ alkoholu metylowego i 100 cm³ wody i do roztworu tego dodaje się roztworu 38 g formaldehydo-sulfoksylatu w 100 cm³ wody. Miesza się w ciągu

kwadransa i zadaje się roztworem sody i wodą, dopóki wszystko prawie się nie rozpuści. Roztwór sączy się i kwas arsenosulfoksylowy wytrąca się ostrożnie rozcieńczonym kwasem solnym. Tworzy żółty proszek, trudno rozpuszczalny w wodzie, nierozpuszczalny w alkoholu: rozpuszcza się w kwasie solnym, ługu sodowym i węglanie sodowym, tworząc łatwo rozpuszczalne żółte kryształy soli alkalicznych. Przy stosowaniu większego nadmiaru formaldehydosulfoksylatu, powstaje kwas dwumetylenosulfoksylowy.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania związków arsenowych szeregu pyrazolonowego, znamienny tem, że do grupy aminowej arseno-dwu- (1 - amylo-2-3-dwualkilo - 4-amino-5-pyrazolonu) zostaje wprowadzona grupa kwasowa.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że wprowadzenie grupy sulfoksylowej do grupy aminowej przy otrzymywaniu arseno-amino-pyrazolonu zostaje uskutecznione zapomocą jednej operacji, działaniem aldehydosulfoksylatu na kwas 4-nitrozo-lub 4-nitro-1-arylo-2-3-dwualkilo-5-pyrazolonu-arsinowy.

Farbwerke vorm. Meister
Lucius & Brüning.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.