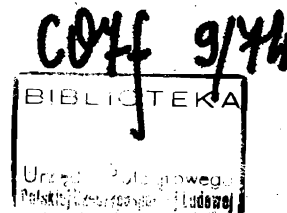


URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 9062.

Kl. 12 o 26.

August Albert
(Monachjum, Niemcy).

Sposób otrzymywania arsenobenzoli.

Zgłoszono 25 sierpnia 1927 r.

Udzielono 20 czerwca 1928 r.

Pierwszeństwo: 6 września 1926 r. dla zastrz. I (Niemcy).

Wykryto, że przez redukcję w środowisku kwaśnym dowolnych aromatycznych związków arsenowych, zawierających arsen trój- lub pięcio-wartościowy, w odpowiedniej zawieszynie albo w rozpuszczalnikach, zapomocą kwasu podfosforowego albo jego soli i kwasu siarkawego lub jego soli, w razie potrzeby z dodatkiem kwasu jodowodorowego albo jego soli, otrzymuje się arsenobenzole.

W ten sposób można również otrzymywać produkty krystaliczne. Tak np. otrzymano krystaliczny *p*-oksyarsenobenzol.

Ilość kwasu podfosforowego w stosunku do związków arsenowych można przy tej reakcji zmieniać w szerokich granicach bez znacniejszego wpływu na jej wynik. Im większa jest ilość tego kwasu, tem

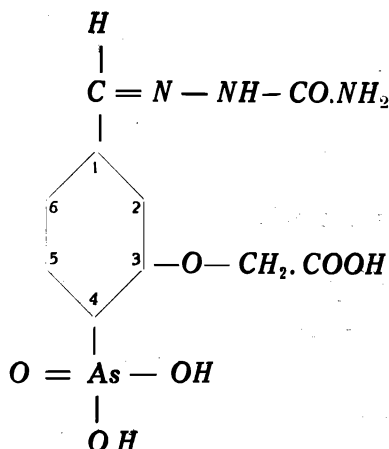
szybciej przebiega reakcja. Na 1 mol związku arsenowego używa się, np. około pięciu moli kwasu podfosforowego.

Natomiast kwas siarkowy zachowuje się w tej reakcji inaczej. Do otrzymania arsenobenzoli wystarcza go bardzo mała ilość, np. na 1 mol związku arsenowego stosuje się $\frac{1}{40}$ mola kwasu siarkawego. Jednakże ilość kwasu siarkawego można podnieść do $\frac{1}{3}$ mola bez znacniejszego wpływu na reakcję, lecz już przy użyciu do tej redukcji 1 mola kwasu siarkawego na 1 mol związku arsenowego, otrzymuje się produkty, zawierające siarkę. Te nowe związki arsenowe są według wszelkiego prawdopodobieństwa siarkowane przy grupie arsenowej, większość z nich w przeciwieństwie do arsenobenzoli jest rozpu-

szczalna w amonjaku i z reguły są one bezbarwne. Te związki, zawierające siarkę, powinny służyć do celów terapeutycznych, albo też jako materiał wyjściowy do wyrobu innych działających terapeutycznie substancji.

Przykład I. Roztwory zapasowe. 1) 1 g podfosforynu sodowego rozpuszcza się w 10 cm³ gorącego kwasu octowego lodowatego i pozostawia do ostygnięcia. 2) Wodny roztwór kwasu siarkowego o takim stężeniu, żeby 1 cm³ tego roztworu odpowiadał przy miareczkowaniu 0,6 cm³ $\frac{1}{10} n Na OH$ (wskaźnik oranż-metylowy).

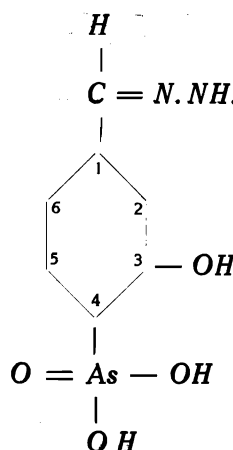
1,1 g związku o wzorze:



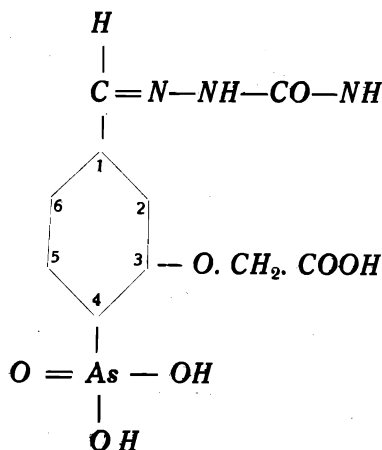
rozpuszcza się w około 5,4 cm³ jednonormalnego wodnego roztworu ługu sodowego, a roztwór zadaje się 9 cm³ kwasu octowego lodowatego. Do klarownego roztworu dodaje 8 cm³ roztworu zapasowego 1) i 0,5 do 1 cm³ roztworu 2), rozcieńczonego uprzednio w stosunku 1 : 4. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia, gotuje bardzo krótko (około $\frac{1}{4}$ minuty), a następnie produkt redukcji przenosi się na łaźnię wodną, poczem wkrótce wydziela się jasno-żółty arsenobenzol w postaci dobrze wykształconych płytek. Niezbędna ilość kwasu siarkawego wynosi tu około $\frac{1}{40}$ mola na 1 mol związku arsenowego. Przy próbach na większą skalę nie jest korzystnem

znaczne zwiększanie ilości kwasu siarkawego, ponieważ ten ostatni regeneruje się w ciągu procesu i utrudnia krystalizację. Na łaźni wodnej mieszanina reakcyjna powinna stać około godziny. Po odessaniu pokrywa się kryształami 50% kwasem octowym i płócie wodą. Produkt ma postać żółtych a nawet ciemno-żółtych kryształów, łatwo rozpuszczalnych w alkaliach.

Przykład II. 1,2-semikarbazonu kwasu 3-oksy-1-benzaldehydo-4-arsinowego o wzorze:



oraz 1,45 g pochodnej acetylowej poprzedniej o wzorze:



rozpuszcza się w około 11 cm³ normalnego $Na OH$, a roztwór zadaje się 36 cm³

5%-wego roztworu podfosforynu sodowego w kwasie octowym, a następnie 3 cm³ wodnego roztworu kwasu siarkawego (1 cm³ = 0,6 — 0,7 cm³ *n Na OH*).

Otrzymany roztwór ogrzewa się przez czas krótki na wolnym płomieniu, przy czym wydziela się arsenobenzol w postaci jasno-żółtych krystalicznych igiełek. Mieszaninę pozostawia się jeszcze przez godzinę na łaźni wodnej, odsącza na gorąco i przemywa przez czas krótki. Suchy produkt rozkłada się powyżej 200°C. Rozpuszcza się przezroczysto i bardzo łatwo w rozcieńczonym ługu sodowym.

Przykład III. 0,6 g semikarbazonu kwasu 1-benzaldehydo-3-oksy-4-arsinowego rozpuszcza się w małej kolbie grubociennej w 2,4 g normalnego ługu sodowego, roztwór zadaje się roztworem 1 g podfosforynu sodowego w 20 cm³ kwasu octowego lodowatego, poczem 0,5 cm³ wodnego roztworu kwasu siarkawego (1 cm³ = 0,68 — 0,70 cm³ *Na OH*). Naczynie reakcyjne dobiera się w ten sposób, żeby je roztwór możliwie całkowicie wypełniał. Kolbę ciśnieniową doprowadza się stopniowo w łaźni wodnej do temperatury od 80 do 85° i utrzymuje się ją w tej temperaturze od 15 do 30 minut. Występujące początkowo białawe zmętnienie przekształca się wkrótce na żółty objętościowy strą, wypełniający całe naczynie. Po ostygnięciu odsącza się go, przemywa przez czas krótki i suszy w próżni. Produkt krystalizuje w długich cienkich żółtawych igiełkach, rozkładających się powyżej 240°C.

Przykład IV. 0,3 g semikarbazonu tlenku 1-acetofenonu-3-oksy-4-arsinowego zawieszają się w roztworze podfosforynu sodowego w kwasie octowym w stosunku 1:10 i zadaje 0,5—1 cm³ wodnego roztworu kwasu siarkawego (1 cm³ = 0,68 — 0,70 cm³ *n Na OH*). Możliwie całkowicie napełnioną kolbę ciśnieniową wstrząsa się przy zwykłej temperaturze przez kilka godzin, albo też ogrzewa się do 70°C, przez czas

krótki. Początkowo biała zawiesina przekształca się w pięknie w spiczastych igłach krystalizujący arsenobenzol. Po odsączeniu przemywa się go niewielką ilością octowego kwasu lodowatego, a następnie wodą. Ten arsenobenzol łatwo rozpuszcza się w rozcieńczonym ługu sodowym, a rozkłada się w temp. mniej więcej 230°C.

Przykład V. 0,6 g semikarbazonu kwasu 1-benzaldehydo-3-oksy-4-arsinowego w małej kolbie ciśnieniowej rozpuszcza się 2,4 cm³ normalnego ługu sodowego. Roztwór ten zadaje się przezroczystym roztworem 1 g podfosforynu sodowego w 20 cm³ kwasu octowego. Po dokładnym przetrząśnięciu dodaje się 6,6 cm³ wodnego roztworu kwasu siarkawego (moc kwasu ustalono przez miareczkowanie, a mianowicie 1 cm³ kwasu odpowiada 0,68—0,70 cm³ *n* ługu sodowego, przyczem jako wskaźnik stosowano czerwień metylową albo oranż metylowy). A więc w niniejszym przykładzie na 1 mol związku arsenowego użyto 1 mol kwasu siarkawego. Przy użyciu 2 moli kwasu SO₂ korzystnie jest stosować odpowiednio bardziej stężony kwas siarkawy. Naczynie reakcyjne dobiera się w ten sposób, żeby ciecz wypełniała je możliwie całkowicie. Zamkniętą kolbę ciśnieniową umieszcza się w łaźni wodnej i powoli ogrzewa aż do temperatury 80—85°C. W tej temperaturze reakcja trwa od 15 do 30 minut. Początkowo biaława zawiesina przekształca się w słabo żółtawy strą. Po ostygnięciu odsącza się go i przemywa kwasem octowym i wodą i suszy w próżni. Produkt krystalizuje w bezbarwnych małych płytkach, rozkładających się w temp. mniej więcej 225°.

Przykład VI. 6 g semikarbazonu kwasu 1-aldehydo-3-oksy-4-arsinowego rozpuszcza się w 18 cm³ alkoholowego pięcio- sześciopromennego kwasu solnego, roztwór rozcieńcza się 30 cm³ alkoholu i zadaje 12 cm³ 50%-wego kwasu podfosforowego i 0,4 cm³ rozcieńczonego kwasu jodowodorowe-

go (kwas jodowodorowy o ciężarze właściwym 1,7 rozcieńcza się uprzednio poczwórną ilością alkoholu). Do klarownego roztworu wkrapla się, mieszając i chłodząc wodą, 15 cm³ roztworu SO₂ w alkoholu metylowym (1 cm³ z 2,8 cm³ NaOH). Temperatura wewnętrzna cieczy reakcyjnej wynosi 22—25°C. Wkraplanie trwa około 20 minut. Prawie przezroczysty roztwór kilkakrotnie szybko się przesącza, przy czym po pewnym czasie z zupełnie klarownego przesącza wydzielają się doskonale wykształcone bezbarwne płytki. Dobrze zamknięte naczynie pozostawia się w spokoju jeszcze w ciągu 24 godzin i odsącza wydzielony produkt. Po przemyciu go niewielką ilością kwasu octowego lodowatego suszy się go w próżni. Wydajność wynosi 5,8 g. Produkt rozkłada się w temp. mniej więcej 200°C; rozpuszcza się łatwo w nadmiarze amoniaku.

Przykład VII. Do gorącego roztworu 20 g podfosforynu sodowego w 400 cm³ lodowatego kwasu octowego dodaje się 10 g semikarbazonu kwasu 1-aldehydo-3-oksy-4-arsinowego oraz 200 cm³ wodnego kwasu siarkawego (1 cm³ kwasu = 1,5 cm³ NaOH). Mieszaninę gotuje się pod chłodnicą zwrotną około 6 minut, mocno mieszając. Początkowo biała zawiesina przetwarza się na żółtą, która się następnie rozpuszcza, poczem wkrótce z roztworu wydziela się produkt bezbarwny, który po ostygnięciu odsącza się i przemywa lodowatym kwasem octowym. Produkt krystalizuje w płytkach, rozkładających się przy mniej więcej 230°C. 1 g tej substancji rozpuszcza się w 12 cm³ normalnego etylanu sodowego, szybko się odsącza od nierozpuszczonej siarki, poczem w przesączu rozpoczyna się krystalizacja soli sodowej łatwo rozpuszczalnej w wodzie.

Przykład VIII. 0,8 g kwasu 3-amino-4-oksy-1-arsinowego rozpuszcza się w 3 cm³

alkoholowego pięcio- sześciennormalnego kwasu octowego, roztwór rozcieńcza się 7 cm³ alkoholu i zadaje 2 cm³ 50%-wego kwasu podfosforawego i 0,07 cm³ rozcieńczonego kwasu jodowodorowego. Następnie, jak opisano w przykładzie VI, wkrapla się 1 mol kwasu siarkawego w alkoholu. Lekko mętny roztwór przesącza się. Z przesącza po dłuższym staniu wydzielają się bezbarwne prostokątne kryształki, które po odsączeniu przemywa się lodowatym kwasem octowym i suszy w próżni. Produkt ogrzewany w kapilarce zaczyna się zmieniać przy mniej więcej 200° i rozkłada się przy około 230°C.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania arsenobenzoli, znamienny tem, że dowolnego rodzaju aromatyczne związki arsenowe, w których arsen może być trój- albo pięciowartościowy, albo mieszaniny rozmaitych związków arsenowych lub ich soli w odpowiednich środkach zawieszających lub rozpuszczalnikach redukuje się w środowisku kwasnym zapomocą kwasu podfosforawego lub jego soli i kwasu siarkawego lub jego soli.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że dodaje się kwasu jodowodorowego lub jego soli.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że na 1 mol związku arsenowego stosuje się nie więcej niż $\frac{1}{3}$ mola kwasu siarkawego.

4. Sposób otrzymywania arsenobenzoli, zawierających siarkę, metodą według zastrz. 1, znamienny tem, że na 1 mol związku arsenowego stosuje się 1 mol lub więcej kwasu siarkawego.

August Albert.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.