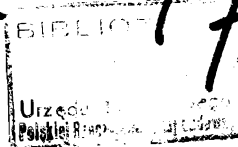


30 sierpnia 1926 r.

2

URZĄD PATENTOWY



COZ f, 9/66

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 3727.

Kl. 12 o 26.

Otto Margulies
(Wiedeń, Austrija).

Sposób wytwarzania nowych związków organicznych arsenu.

Zgłoszono 17 lutego 1923 r.

Udzielono 15 grudnia 1925 r.

Pierwszeństwo; 20 grudnia 1922 r. (Austrija).

Niniejszy wynalazek dotyczy sposobu, według którego otrzymuje się nowe związki organiczne arsenu w ten sposób, że drogą dwuazowania wprowadza się arsen w aromatyczne i mieszane alifatyczno-aromatyczne aldehydy i ketony. Powstałe tak nowe związki i ich pochodne odznaczają się niezwyklej własnościami chemo-terapeutycznymi i działaniem, które przewyższają znacznie działanie znanych dotąd preparatów arsenu, nie wykazując przytem żadnych szkodliwych oddziaływań ubocznych.

Niespodziane lecznicze własności wymienionych ciał należy oczywiście przypisać obecności grup karbonylowych i rodników zawierających arsen.

Nie można było przewidzieć, że na tej drodze dojdzie się do takich związków, nawet przebieg reakcji jest zupełnie niespodziany. Gdyż trzeba się było napewno z tem liczyć, że grupa karbonylowa zawarta w aldehydach i ketonach i jak wiadomo ogromnie wrażliwa na działania redukcyjne, nie oprze się rozkładowemu działaniu wprowadzonej reszty kwasu arsenawego względnie ulegnie również reakcji.

Ponieważ według niniejszego sposobu grupa karbonylowa pozostaje wbrew oczekiwaniu nienaruszona, więc możliwe jest wprowadzenie arsenu w dowolne i dowolnie podstawiane aromatyczne oraz mieszane alifatyczno-aromatyczne aldehydy i ketony,

przyczem uzyskuje się nowe związki arsenu, zdolne do wielostronnego użytku i których budowę przedstawia następujący wzór:



W tym wzorze R_1 oznacza niepodstawiony rodnik tłuszczowy lub aromatyczny albo hydroaromatyczny, lub rodnik tłuszczowy albo aromatyczny lub hydroaromatyczny podstawiony zapomocą dowolnego podstawnika (np. chlorowiec, (OH) , $COOH$ i t. d.; dalej cykliczny (karbo- lub heterocykliczny), niepodstawiony lub podstawiony.

Sposób ten można przeprowadzić np. tak, że wychodzi się z amido - ketonu $R_1 - CO R_2 NH_2$, poddaje go się rozkładowi i ogrzewa potem z arseninem, przyczem nie potrzeba przestrzegać szczególnych ostrożności. Reakcja może być przeprowadzona w roztworze obojętnym, alkalicznym lub kwaśnym.

Przykład 1. Nitrooksyacetyloamidoacetofenon (porównaj rozprawę R. Schmidta, Rostock 1910) zamienia się przez gotowanie z rozcieńczonym kwasem solnym na nitrooksyamidoacetofenon. Zasadę rozkłada się w roztworze kwasu solnego w zwykły sposób azotynem sodowym. Do roztworu alkalicznego dodaje się nadmiar roztworu arseninu sodowego, odsąca się, przesącz stęża się w próżni, poczem kwas nitrooksyacetofenono - arsinowy wydziela się w kryształkach w postaci igieł. Przekrystalizowany z kwasu octowego lodowatego topi się około $200^{\circ} C$.

Przykład II. 2,7 g *p*-amidoacetofenonu rozkłada się z azotanem sodowym i z kwasem solnym, a po zakalizowaniu, miesza się z roztworem arseninu sodowego. I tu doprowadza się reakcję do końca w kąpieli wodnej. Zakwasza się kwasem solnym, odsąca, poczem słabo alkalizuje, a przezroczysty przesącz stęża się w próżni do małej

objętości. Po dodaniu kwasu solnego wykrystalizowuje w postaci igiełek kwas ke-toarsinowy. Punkt topliwości około $170^{\circ} C$.

Przykład III. 2,7 g zakwaszonego kwasem solnym *p*-aminobenzofenonu rozpuszcza się w około $60 cm^3$ wody i $3 cm^3$ kwasu solnego (s-1, 19) i rozkłada się zwykłym sposobem zapomocą $0,75 g$ azotynu sodowego. Roztwór zadaje się $50 cm^3$ 1-u ługu sodowego i $20 cm^3$ wodnego roztworu arseninu sodowego (1 : 5). Natychmiast wydziela się gwałtownie azot, a reakcja odbywa się nadal w podniesionej temperaturze. Czysty, filtrowany roztwór zakwasza się kwasem solnym, przyczem wykrystalizowuje kwas benzofenonoamonoarsinowy. Ogrzany w rurce włoskowej topi się przy $195-197^{\circ}$.

Przykład IV. W ten sam sposób otrzymuje się odpowiedni kwas benzofenonodiarsinowy z diaminobenzofenonu (wytworzonego przez nitrowanie aminobenzofenonu i przez redukcję). Krystalizuje się z gorącą wodą, topi się przy $236^{\circ} C$.

Przykład V. 3,6 g *p*-amido benzaldehydu rozkłada się zwykłym sposobem azotanem sodowym i kwasem solnym, a rozcieńczony roztwór wodny alkalizuje się ługiem sodowym. Po dodaniu roztworu arseninu sodowego wydziela się silnie azot. Reakcję doprowadza się do końca w temperaturze kąpieli wodnej. Po dodaniu nadmiaru kwasu solnego odsąca się osad, a przesącz wyparowuje się w próżni. Z pozostałości wyciąga się kwas arsinowy alkoholem, który wyparowuje, pozostawiając związek o konsystencji oleistej, poczem dodaje się niewiele wody. Kwas *p*-aldehydrofenyloarsinowy wykrystalizowuje w postaci igiełek.

Grupę karbonylową można wykazać znany sposób zapomocą fenylohydrazyny jako fenylohydrazon.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania nowych związków organicznych arsenu, znamienny tem, że aldehydy lub ketony, mieszane alifatyczno-aromatyczne lub czysto aromatyczne jed-

noamidowane lub wieloamidowane dwuazuje się i zadaje arseninem.

Otto Margulies.
Zastępca: M. Kryzan,
rzecznik patentowy.