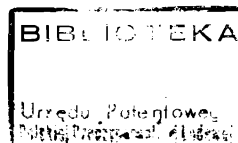


15 czerwca 1929 r.

2

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 9910.

Kl. 12 q 22.

Schering - Kahlbaum A. G.
(Berlin, Niemcy).

Sposób otrzymywania organicznych metalo-merkaptano-sulfonowych kwasów.

Zgłoszono 9 grudnia 1925 r.

Udzielono 24 stycznia 1929 r.

Wiadomo, że sole metali reagują z tiofenolami, tiofenylokarbonowemi kwasami i t. d., wytwarzając odpowiednie związki metalo-merkaptanowe. Jednak działanie soli metali na kwasy merkaptano-sulfonowe nie jest jeszcze znane.

Znaleziono jedynie, że przez działanie soli metali na kwasy merkaptano-sulfonowe rzędów: aromatycznych, alifatycznych i heterocyklicznych, w środowisku kwaśnym, obojętnym lub też słabo-alkalicznym można otrzymać odpowiednie związki metalo-merkaptanowe, odznaczające się pierwszorzędnymi własnościami leczniczymi.

Przykład I. Jedną część para-merkaptanobenzosulfonianu potasowego (otrzyma-

nego z dwuazobenzosulfonowego kwasu i dwusiarczku potasowego oraz przez redukcję zapomocą ortęci glinu otrzymanego dwusiarczku jako bezbarwny w wodzie łatwo rozpuszczalny proszek krystaliczny) rozpuszcza się w 10 częściach wody i dodaje tak długo 10%-towego roztworu bromku potasowo-złotowego, aż się ten ostatni przestanie odbarwiać. Dodatek alkoholu strąca złotowo-merkaptano-benzosulfonian potasowy w postaci jasno-żółtych płatków. Sól, zawierająca 45% złota, oczyszcza się przez wielokrotne strącenie. Jest ona w wodzie łatwo rozpuszczalna.

Przykład II. 20 części 4-amino-2-merkaptanobenzeno-1-sulfonowego kwasu (otrzymanego z 4-nitro-2-dwuazobenzeno-1-

sulfonowego kwasu i rodanku potasowego oraz przez redukcję powstałego 4-nitro-2-rodano-benzeno-1-sulfonowego kwasu, w postaci trudno rozpuszczalnych w wodzie bezbarwnych płatków krystalicznych) wstrząsa się z czterema częściami wody i przeprowadza do roztworu, jako sól sodową zapomocą ługu sodowego. Następnie dodaje się ilość siarczku sodowego, odpowiadającą jednej cząsteczce oraz, bezustannie mieszając, 400 części 10%-wego roztworu bromu potasowo-złotowego, przy czem strąca się kwas w postaci słabo żółto zabarwionego związku, nieco rozpuszczającego się w zimnej wodzie. Osad odsącza się, rozpuszcza w ługu sodowym i strąca alkoholem jako sól sodową. Jest to bezbarwny łatwo w wodzie rozpuszczalny proszek o zawartości 44% złota.

Przykład III. 3 części 4-imino-metyleno-siarczyny-sodowego-2-merkaptano-benzeno-1-sulfonowego kwasu rozpuszcza się w ługu sodowym i zadaje 30-ma częściami 10%-wego roztworu bromku potasowo-złotowego. Pozostały związek złota odsącza się i przemywa wodą. Dla przeprowadzenia w sól sodową rozpuszcza się go w ługu sodowym i wytrąca zapomocą alkoholu. W ten sposób otrzymana sól dwusodowa 4-imino-metyleno-siarkawego kwasu-2-merkaptano-złoto-benzeno-1-sulfonowego kwasu jest proszkiem nieco zabarwionym, w wodzie bardzo łatwo rozpuszczalnym o zawartości 35% złota.

Przykład IV. 2,4 części 1-merkaptano-naftaleno-4-sulfonowego (porównaj Berichte 32.S.1152) rozpuszcza się w 5%-owym kwasie solnym i zadaje powoli 1,5 częściami chlorku złotowego, rozpuszczonego w 15 częściach wody. Wydzielający się złotowo-merkaptano-naftaleno-sulfonowy kwas przemywa się dobrze wodą i alkoholem, rozpuszcza się w ługu sodowym i wytrąca alkoholem jako sól sodową. Jest to jasno-żółty proszek w wodzie bardzo łatwo rozpuszczalny, o zawartości 41% złota.

Przykład V. 15 części γ -tiogliceryno- α -sulfonianu sodowego (otrzymanego z γ -chlorogliceryno- α -sulfonianu sodowego wodorosiarczku sodowego) rozpuszcza się w 500 częściach wody i zadaje roztworem 8-iu części chlorku złotowego w 70-ciu częściach wody.

Następnie strąca się związek złotowy 600 częściami alkoholu, jako słabo zabarwiony, w wodzie łatwo rozpuszczalny proszek, i oczyszcza się przez ponowne strącenie. Zawiera on 49% złota.

Przykład VI. Jedna cząsteczka metantiole-dwu-sulfonianu sodowego (porównaj Annalen der Chemie 161,S.134) rozpuszcza się w małej ilości wody i zadaje powoli 10%-wym roztworem 1/3 cząsteczki bromku potasowo-złotowego. Z prawie bezbarwnego roztworu wytrąca się zapomocą dodania takiej samej objętości alkoholu złotowo-merkaptano-metano-dwu-sulfonian sodowy, który przez wytrącenie z wody zapomocą alkoholu można łatwo otrzymać w stanie białym i czystym. Zawartość złota związku krystalizującego z dwiema cząsteczkami wody wynosi 41,3%.

Przykład VII. Orto-sulfofenol zadaje się rodankiem potasowym i taką ilością wody, że roztwór ogrzewa się i odparuje do suchości; potem masę ogrzewa się ostrożnie do temperatury około 150°C, przy czem zachodzi zamknięcie pierścienia i wytwarza się 2-merkaptano-oksazolo-5-sulfonian potasowy, przy jednoczesnem wydzieleniu się siarkowodoru. Związek ten wyługowuje się wodą z gęstej masy; jest on produktem dosyć łatwo rozpuszczalnym w wodzie.

5 części 2-merkaptano-oksazolo-5-sulfonianu sodowego, rozpuszczonego w 25-u częściach wody, zakwasza się słabo rozcieńczonym kwasem solnym, potem zadaje taką ilością bromku potasowo-złotowego, jaka zostanie szybko pochłonięta. Następnie powstały 2-złotowo-merkaptano-oksazolo-5-sulfonian potasowy strąca się

alkoholem jako żółty proszek bardzo łatwo rozpuszczalny w wodzie. Zawartość złota wynosi 41%.

Przykład VIII. 2 części 4-amino-2-merkaptano - benzeno-1-sulfonowego kwasu rozpuszczają się jako sól sodową w 10-ciu częściach wody i zadaje 17-ma częściami 10%-wego roztworu azotanu srebrowego. Wytrącony kwas o barwie jasno-żółtej odsącza się, rozpuszcza w ługu sodowym i strąca alkoholem jako 4 - amino-2-srebromerkaptano-benzeno-1-sulfonian sodowy. Zawartość srebra wynosi 31%.

Przykład IX. 2 części 4-amino-2-merkaptano - benzeno-1-sulfonianu sodowego rozpuszczają się w 10 częściach wody i zadaje się roztworem 1,3 części chlorku rtęciowego w 20 częściach wody.

Wytrącony bezbarwny kwas przesącza się, rozpuszcza w ługu sodowym i strąca alkoholem 4-amino-2-rtęcio - merkaptano-benzeno-1-sulfonian sodowy, zawierający 29% rtęci.

Przykład X. 5 części 4-amino-2-merkaptano - benzeno-1-sulfonianu sodowego, rozpuszczonego w 45 częściach wody, zadaje się obliczoną ilością roztworu trójdychlorku bizmutu, rozcieńczonego nieco kwasem octowym. Wypada przytem związek bizmutu odpowiadający wzorowi:



w postaci pomarańczowo-żółtego proszku. Sól sodową tego związku wytwarza się przez rozpuszczenie w ługu sodowym i strącenie alkoholem.

Jest to pomarańczowo-żółty proszek, łatwo rozpuszczalny w wodzie, o zawartości 22% bizmutu.

Inne związki metali otrzymuje się w analogiczny sposób przez użycie odpowiednich soli metali. Sposób taki da się ogólnie zastosować do związków organicznych, posiadających grupę siarko-wodorową oraz zawierających w cząsteczce resztę kwasu sulfonowego.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania organicznych metalo-merkaptano-sulfonowych kwasów oraz ich soli, znamienny tem, że działa się solami metali na takie związki, zawierające grupy wodosiarczkowe, które posiadają w cząsteczce resztę kwasu sulfonowego.

Schering - Kahlbaum A. G.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.