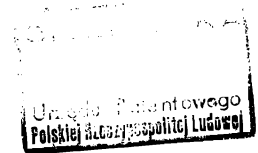


Warszawa, 10 kwietnia 1933 r.

URZĄD PATENTOWY



C04f 9/78



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 17852.

Kl. 12 q 32.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób otrzymywania o-eterów kwasów 2-acyloamino-l-oksybenzeno-arsinowych.

Zgłoszono 23 listopada 1931 r.

Udzielono 19 stycznia 1933 r.

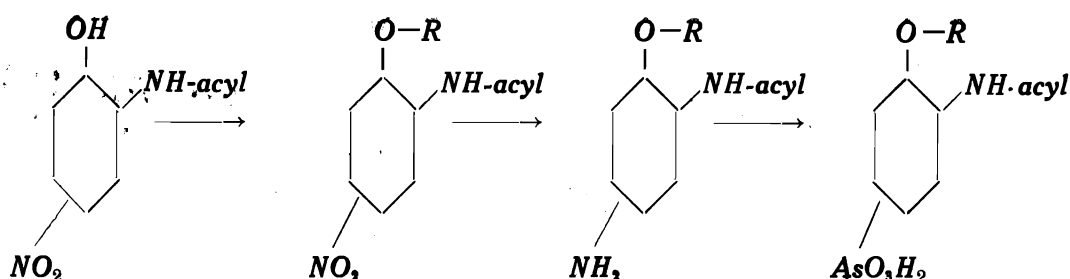
Pierwszeństwo: 29 listopada 1930 r. (Niemcy).

W brytyjskim patencie Nr 295744 i w „Chemisches Zentralblatt“ 1929, 1 str. 531 jest opisany sposób otrzymywania kwasu alkoksy-acyloaminobenzenoarsinowego, polegający na tem, że alkyluje się odpowiednie kwasy oksyacyloaminobenzenoarsinowe. Powstające podczas alkylowania produkty uboczne (związki niealkylowane i związki pozbawione grupy acylowej) dają się przy tym sposobie bardzo trudno oddzielić, ponieważ wszystkie produkty posiadają jako kwasy arsinowe podobną rozpuszczalność.

Obecnie stwierdzono, że można w spo-

sób prosty otrzymać kwasy alkoksyacyloaminobenzenoarsinowe w postaci czystej, uskutečniając podstawienie grupy wodorotlenowej przed wprowadzeniem grupy kwasu arsinowego. Według niniejszego wynalazku wprowadza się do oksy-grupy 2-acyloamino-nitro-1-oksybenzenów alifatyczne reszty i przemienia powstające alkoksyacyloaminobenzeny według patentu niemieckiego Nr 487420 poprzez ich związki aminowe w kwasy alkoksyacyloaminobenzenoarsinowe.

Przebieg reakcji można przedstawić zapomocą następujących wzorów:



(gdzie R oznacza resztę alkylową, która może zawierać inne grupy, jak OH lub $COOH$).

Przykład I. a. kwas 4-nitro-2-acetyloamino-1-fenoksyoctowy.

W 10 litrach wody rozpuszcza się 7 kg kwasu jednochlorooctowego i 7 kg węgla sodowego, a następnie dodaje się 10 kg 4-nitro-2-acetyloamino-1-oksybenzeny. Otrzymaną zawiesinę ogrzewa się do $60^{\circ}C$ i dodaje do niej powoli roztwór 3 kg wodorotlenku potasowego w 5 litrach wody. Powstały przezroczysty roztwór gotuje się w ciągu 4 godzin, następnie wlewa go się na lód i zakwasza zapomocą 13 litrów surowego kwasu solnego. Otrzymany kwas 4-nitro-2-acetyloamino-1-fenoksyoctowy odsącza się zapomocą pompy ssącej i przemyna dokładnie.

b. chlorowodorek kwasu 4-amino-2-acetyloamino-1-fenoksyoctowego.

15 kg drobnych opilek żelaznych gotuje się w ciągu 15 min z 120 litrami wody i 1,1 litrami kwasu octowego lodowatego. Następnie dodaje się małymi porcjami 12,25 kg kwasu 4-nitro-2-acetyloamino-1-fenoksyoctowego, otrzymanego według sposobu a), przyczem należy przed każdorazowym dodaniem nowej porcji przeczekać zupełną redukcję, co można łatwo wykryć, zadając próbkę mieszaniny reakcyjnej kropelką węgla sodowego. Po dodaniu całej ilości, gotuje się jeszcze mieszaninę w ciągu 15 minut, a następnie pozbawia się dokładnie żelaza przez dodanie mniej wię-

cej 2 kg węgla sodowego i odsącza zapomocą pompy ssącej. Przesącz zadaje się chlorkiem sodu i miesza dopóty, dopóki temperatura nie spadnie do około $50^{\circ}C$, poczem odbarwia się zapomocą małej ilości podsiarczyny. Po dodaniu 8 litrów kwasu solnego (o ciężarze właściwym 1,35) krzepnie przesącz na gęstą masę krystaliczną z tworzeniem się chlorowodoru, który odsącza się pod ciśnieniem i może być zaraz dalej przerobiony na pastę.

c. kwas 2-acetyloamino-1-oksyoctowo-benzeno-4-arsinowy.

Otrzymaną według sposobu b) pastę, odpowiadającą 37,5 molom kwasu 4-amino-2-acetyloamino-1-fenoksyoctowego, zadaje się, mieszając, 20 kg lodu i 2,6 litrami kwasu solnego (o ciężarze właściwym 1,35) i dwuazuje się zapomocą roztworu, zawierającego 2,6 kg azotynu sodowego w 5 litrach wody. Następnie dodaje się kolejno 10 kg arseninu sodowego, $\frac{1}{2}$ kg węgla kostnego i 250 g siarczany miedzi (rozpuszczonego w wodzie i amonjaku) i zadaje pomału 4 kg węgla sodowego. Gdy reakcja, przebiegająca z tworzeniem się silnej piany, jest zakończona, dodaje się 2,5 l kwasu solnego (o ciężarze właściwym 1,35) i 1,5 l kwasu octowego lodowatego i odsącza zapomocą pompy ssącej. Przesącz zakwasza się zapomocą 10 litrów surowego kwasu solnego, poczem kwas arsinowy strąca się, dodając jeszcze podsiarczyny. Przez ponowne rozpuszczenie w roztworze węgla lub octanu sodu i strącenie zapo-

mocą kwasu solnego otrzymuje się bezbarwne igły.

Przykład II.

a. 4-nitro-2-acetyloamino-1-oksyetoksybenzen.

Do 10 litrów gorącej wody dodaje się 10 kg 4-nitro-2-acetyloamino-1-oksybenzen, a następnie mieszaninę tę zadaje się roztworem, zawierającym w 5 litrach wody 3 kg wodorotlenku potasu. Otrzymany roztwór ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną, przez którą wlewa się małymi porcjami na przemian po 500 cm³ etylenochlorohydryny i 100 cm³ gorącego roztworu węglanu sodowego; cała ilość dodanej etylenochlorohydryny wynosi 5 kg, a węglanu sodu (rozpuszczonego w 10 litrach wody) — 5,3 kg. Następnie gotuje się jeszcze przez czas pewien (całkiem 6 godzin, licząc od rozpoczęcia dodawania etylochlorohydryny) i daje się potem ochłodzić. Przez zakwaszenie surowym kwasem solnym otrzymuje się wyżej wymieniony związek, który może być zaraz zredukowany w postaci pasty. Po rozpuszczeniu w wodzie i ponownym strąceniu zapomocą kwasu solnego, związek ten topnieje w temperaturze 268°C.

b. 4-amino-2-acetyloamino-1-oksyetoksybenzen.

W kotle żelaznym gotuje się w ciągu 15 minut 120 litrów wody razem z 15 kg żelaza i 1,1 litrami kwasu octowego lodowatego, a następnie zadaje się mieszaninę bardzo powoli 12 kg suchego związku nitrowego, otrzymanego zapomocą sposobu według II a. Po skończonej redukcji zadaje się otrzymany produkt małą ilością węgla kostnego, zobojętnia się węglanem sodowym dopóty, dopóki roztwór nie zostanie pozbawiony żelaza i odsącza zawierający żelazo muł od cieczy. Gorący przesącz nalewa się na 25 kg soli kuchennej. Po ochłodzeniu przesącza do około 40°C, dodaje się nieco podsiarczyny i strąca zapomocą

6 litrów czystego kwasu solnego chlorowodorek 4-amino-2-acetyloamino-1-oksyetoksybenzolu w postaci białych kryształów.

c. kwas 2-acetyloamino-1-oksyetoksybenzeno-4-arsinowy.

22 kg chlorowodoru (co odpowiada 37,5 molom), otrzymanego według sposobu II b), dwuazuje się zapomocą 2,6 kg azotynu sodowego w 5 litrach wody i 20 kg lodu. Roztwór dwuazowy zobojętnia się zapomocą octanu sodowego, a następnie dodaje się 10 kg arseninu sodowego, 500 g węgla kostnego i 250 g siarczanu miedzi. Temperaturę podwyższa się powoli do 60°C. Jeżeli związek dwuazowy nie daje się już wykryć, zakwasza się mieszaninę kwasem octowym lodowatym, odsącza pod ciśnieniem od zanieczyszczeń i strąca z przezroczystego przesącza kwas arsinowy zapomocą kwasu solnego. Otrzymany kwas arsinowy daje się dobrze oczyścić poprzez sól jednosodową i tworzy bezbarwne igły, rozpuszczające się w alkaljach.

Przykład III.

a. 5-nitro-2-acetyloamino-1-metoksybenzen.

2 kg 5-nitro-2-acetyloamino-1-fenolu rozpuszcza się w 20 litrach wody i 550 cm³ ługu sodowego 50° Bé i miesza, po dodaniu 1,26 kg dwumetylosiarczanu, w ciągu 5 godzin w temperaturze łaźni wodnej. Następnie zakwasza się mieszaninę i odsącza zapomocą pompy ssącej utworzony 5-nitro-2-acetyloamino-1-metoksybenzen.

b. 5-amino-2-acetyloamino-1-metoksybenzen.

20 litrów wody, 200 cm³ kwasu octowego lodowatego i 2,5 kg drobnych opiłków żelaznych gotuje się w ciągu 15 minut; do silnie wrzącej mieszaniny dodaje się powoli pastę, otrzymaną według sposobu a) tegoż przykładu i redukuje, mieszając dokładnie. Po skończonej redukcji pozbawia się mieszaninę żelaza przez dodanie roztworu węglanu sodu, poczem przesącza pod ciśnie-

niem do naczynia, do którego wiano małe ilości kwasu octowego, wskutek czego wydziela się, dodając jeszcze małe ilości podsiarczynu, zasadę.

c. kwas 2-acetyloamino-1-metoksybenzeno-5-arsinowy.

Do 2 kg związku aminowego (co odpowiada mniej więcej 10 molom), otrzymanego według sposobu b tegoż przykładu, dodaje się, mieszając, 5 kg lodu i 500 cm³ kwasu solnego (o ciężarze właściwym 1,35) i dwuazuje zapomocą roztworu 700 g azotynu sodowego w 1 litrze wody. Następnie dodaje się 2,5 kg arseninu sodowego, 120 g węgla kostnego i 60 g siarczynu miedzi (rozpuszczonego w wodzie i małej ilości amoniaku) i zadaje powoli i kg węglanu sodowego. Reakcja zakańcza się powoli z tworzeniem się silnej piany. Gdy związek dwuazowy nie daje się już wykryć, zakwasza się słabo mieszaninę surowym kwasem solnym i przesącza. Dodając do przesącza nadmiaru kwasu solnego, otrzymuje się kwas 2-acetyloamino-1-metoksybenzeno-5-arsinowy w postaci brązowego osadu. Przez ponowne rozpuszczenie otrzymuje się kwas ten poprzez sól sodową lub amoniakalną w postaci czystej, jako bezbarwne igły, rozpuszczające się łatwo w alkaliach, węglanach alkaliów i octanach, jednak nie rozpuszczające się wcale lub prawie wcale w większości rozpuszczalników organicznych i w rozcieńczonych kwasach mineralnych o punkcie topliwości 204°C.

Przykład IV.

a. kwas 4-nitro-2-benzoyloamino-1-fenoksyoctowy.

7 kg kwasu jednochlorooctowego i 7 kg węglanu sodowego rozpuszcza się w 20 litrach wody, a następnie dodaje się 13 kg 4-nitro-2-benzoyloamino-1-fenolu. Do tej mieszaniny dodaje się powoli roztwór 3 kg potasu żrącego w 5 litrach wody i gotuje, mieszając, w ciągu 4 godzin. Zawiesina posiada odczyn słabo kwaśny. Następnie do-

daje się 1,25 kg węglanu sodowego, odsącza pod ciśnieniem od nierozpuszczonej części i strąca rozcieńczonym kwasem solnym z przesącza, po odstaniu przez noc, kwas w postaci zielonawożółtego proszku.

b. kwas 4-amino-2-benzoyloamino-1-fenoksyoctowy.

120 litrów wody gotuje się w ciągu 15 min. razem z 15 kg drobnych opilek żelaznych i 1,1 litrami kwasu octowego lodowatego, a następnie dodaje się powoli (podobnie jak to opisano pod b w przykładzie I) 12,25 kg kwasu, otrzymanego według sposobu IV a. Zapomocą wysolenia i zakwaszenia otrzymuje się chlorowoderek kwasu 4-amino-2-benzoyloamino-1-fenoksyoctowego.

c. kwas 2-benzoyloamino-1-oksyoctowo-benzeno-4-arsinowy.

Pastę, otrzymaną według sposobu b przykładu IV (i odpowiadającą 37,5 molom kwasu 4-amino-2-benzoyloamino-1-fenoksyoctowego, miesza się z 20 kg lodu i 2,6 litrami kwasu solnego (o ciężarze właściwym 1,35) i dwuazuje przez dodanie roztworu, zawierającego w 5 litrach wody 2,6 kg azotynu sodowego. Następnie dodaje się 10 kg arseninu sodowego, 1/2 kg węgla kostnego i 250 g siarczynu miedzi (rozpuszczonego w wodzie i małej ilości amoniaku) i zadaje ostrożnie 4 kg węglanu sodowego. Reakcja kończy się z powstawaniem silnej piany. Potem dodaje się 1,5 l kwasu solnego (o ciężarze właściwym 1,35) i 1,5 l kwasu octowego lodowatego i przesącza zaraz pod ciśnieniem. Przesącz zakwasza się mocno zapomocą 10 litrów surowego kwasu solnego, a wydzielający się surowy kwas arsinowy odbarwia się zapomocą małej ilości podsiarczynu. Przez ponowne rozpuszczenie w węglanie lub octanie sodowym i strącenie zapomocą kwasu solnego otrzymuje się bezbarwne igły, rozpuszczające się nieco trudniej, aniżeli poprzednio opisane kwasy arsinowe.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania *o*-eterów kwasów 2 - acyloamino-1-oksybenzeno - arsinowych, znamienny tem, że na 2-acyloamino-nitro-1-oksybenzeny działa się środkami alkylującymi, poczem otrzymane związki nitrowe poddaje się redukcji a powstałe związki a-

minowe przeprowadza w znany sposób w odpowiednie kwasy arsinowe.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: K. Czempiński,
rzecznik patentowy.