



PATENTNI SPIS BR. 6396.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt na Majni.

Postupak za dobijanje tijosemikarbaconu iz arsenofeno-laldehida i ketona.

Prijava od 30. juna 1928.

Važi od 1. februara 1929.

Traženo pravo prvenstva od 21. jula 1927. (Nemačka).

Semikarbaconi oksialdehid- i oksiketons-arseno-benzola, koji se upotrebljavaju u medicini, vrlo su nepostojani u obliku njihovih fenolata u vodenom rastvoru. Već posle kratkog stajanja nastupa raspadanje, što se poznaje po tome što se tečnost zamuti.

Iznadjuje da, kako je nadjeno, na suprot tome, odgovarajući tijo-semikarbaconi pokazuju vrlo veliku postojanost. Vodeni rastvori fenolata mogu danima stajati u otvorenom sudu na vazduhu, a da se ne pokazuje ni trag zamućenosti. Ova se razlika jasno pokazuje sa hlorovodoničnom kiselinom, sve do nestajanja alkalne reakcije prema fenolftaleinu. Dok se na pr. natrijumova so 4.4'-arseno-3.3'-dioksi-benzaldehid-semikarbaconu zamuti već pri davanju male količine hlorovodonične kiseline, i ako rastvor reaguje još jako alkalno na fenolftalein, dotle rastvor odgovarajućeg tijo-derivata pokazuje zamućenost tek neposredno pre gubljenja alkalne reakcije na fenolftalein.

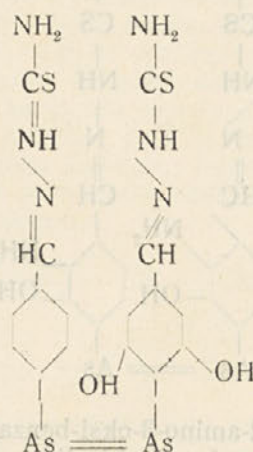
Ova velika razlika između semikarbaconu bez sumpora i sa sumporom iznenadjuje. Veća postojanost ovih poslednjih znači za medicinsku praksu znatno preimstvo.

Navedena jedinjenja dobijaju se, kad se na odgovarajuće oksialdehid odn. oksiketons-arsin-kiseline dejstvuje sa tijosemi-

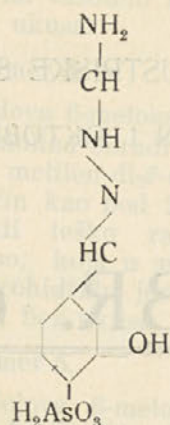
karbacidom, pa se dobivene tijo-semikarbaconarsin kiseline sa redukujućim sredstvima pretvore u arsenojedinjenja, ili se aldehidi ketonsarsin kiseline prvo redukuju u arsenojedinjenja, pa se posle na ove dejstvuje tijo-semi-karbacidom i dobiveni arseno-oksi-tijo-semi-karbaconi na uobičajeni način prevedu u njihove natrijumove soli, a ove u datom slučaju izdvoje podesnim sredstvima za taloženje.

Primeri:

1. Tiosemikarbacon 1.1'-diformil-3.3'-dioksiarsenobenzola.



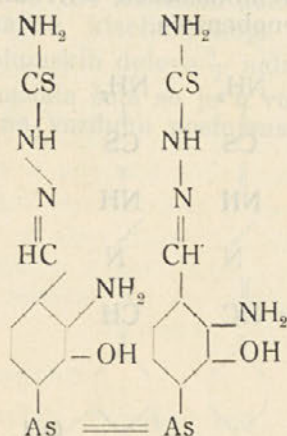
24. gr. 3-oksi-benzaldehid (tiosemikarbacon-4-arsin kiseline formule:



spravljen dejstvom 3-oksi-benzaldehida-4-arsin-kiseline na tijosemikarbacid, rastvora se u 500 cm³ alkohola dodajući 46 cm³ 35%-ne alkoholne hlorovodonične kiseline i zagrevajući po malo, rastvor se zatim filtrira i ohladi. Mešajući i hladeći dodaju se 180 cm³ 25%-ne hipofosforaste kiseline i 2 cm³ jodovodonične kiseline (S = 1,7) posle čega brzo nastaje izdvajanje žutog arsenojedinjenja. Posle višerasovnog stajanja filtrira se na pumpi, ispira alkoholom i etrom i suši u vakumu. Pretvaranje u fenolat biva rastvaranjem 10,8 gr. arsenofenola u 60 cm³ 2%-nog natrijumhidroksida i izdvajanjem natrijumove soli pomoću alkohola.

Žuti se proizvod dobija, kad se prvo aldehydarsin-kiselina redukuje u arsenobenzol, pa se na ovaj posle dejstvuje sa tijosemi-karbacidom.

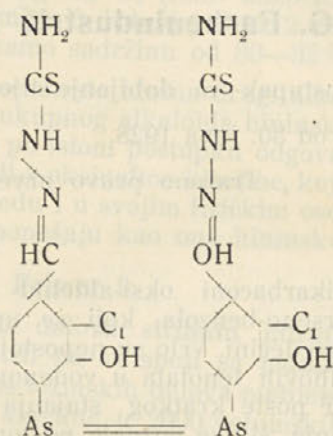
2. Tijo-semikarbacon 1.1'-diformil-2.2'-diamino-3.3'-dioksi-arseno-benzola.



10 gr. 2-amino-3-oksi-benzaldehid-tijosemikarbacon-4-arsin-kiseline, dobivene redukcijom 2-nitro-3-oksi-benzaldehid-tijosemikarbacon-4-arsin kiseline, rastvora se

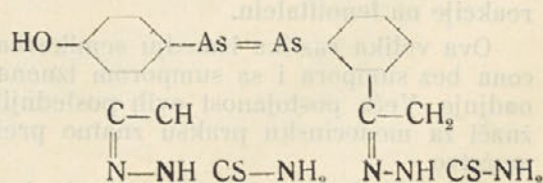
u 190 cm³ alkohola sa 20 cm³ 6%-ne alkoholne hlorovodonične kiseline, zagrevajući po malo. Rastvor se ohladi i mešajući ga doda mu se 65 cm³ 25%-ne hipofosforaste kiseline i 0.6 cm³ jodovodonične kiseline (S = 1,7) bistar rastvor se posle kratkog stajanja zamuti izdvajajući arsenobenzol. Mućkajući češće ostavi se da stoji nekoliko sati, ocedi na pumpi, ispira alkoholom i etrom i suši u vakumu. 6 gr. dobivenog arseno-benzola rastvora se u 36 cm³ 2%-nog natrijumhidroksida. Dodavanjem 120 cm³ alkohola odvoji se natrijumova so, ispira alkoholom i etrom i suši u vakumu.

3. Tijosemikarbacon 1.1'-diformil-2.2'-dihlor-3.3'-dioksi-arseno-benzola.



14 gr. 2-hlor-3-oksi-benzaldehid-tijosemikarbacon-4-arsin kiseline, dobivena dejstvom 2-hlor-3-oksi-benzaldehid-4-arsin kiseline na tijosemikarbacid, rastvora se u 250 cm³ alkohola sa 30 cm³ 6%-ne alkoholne hlorovodonične kiseline, pa se rashlađenom rastvoru, mešajući ga, dodadu 80 cm³ 25%-ne hipofosforaste kiseline i 1 cm³ jodovodonične kiseline (s = 1,7). Posle višerasovnog stajanja ocedi se nagradjeni arsenobenzol na pumpi, ispere alkoholom i etrom i pretvori u natrijumovu so, rastvarajući ga u 70 cm³ 2%-nog natrijumhidroksida i talože sa 250 cm³ alkohola.

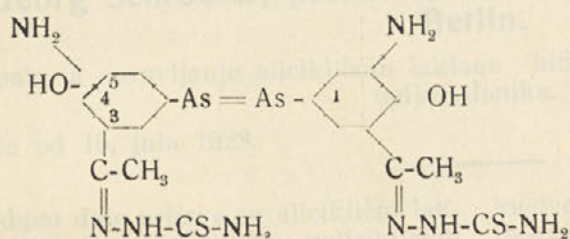
4. Tijo-semi-karbacon 1.1'-dioksi-2.2'-diacetil-arseno-benzola.



13 gr. tijosemikarbacona 1-oksi-2-acetilbenzol-4-arsin-kiseline rastvora se u 200 cm³ alkohola i 15 cm³ 6%-ne alkoholne hlorovodonične kiseline. Tome se doda

smeša od 40 cm³ 50%-ne hipofosforaste kiseline i 1 cm³ jodovodonične kiseline (s = 1,7) pa se ostavi preko noći na sobnoj temperaturi. Nagradjeni talog je tijosemikarbacon 1.1'-dioksi-2.2'-diacetyl-arsenobenzola, isti se ocedi na pumpi, ispira alkoholom i etrom i suši. Da bi se pretvorio u natrijumovu so rastvori se tijo-semikarbacon u 50 cm³ 2%-nog natrijum-hidroksida i filtrira. Rastvor se sipa u 600 cm³ alkohola, mešajući, nagradjeni talog ocedi se na pumpi, ispira alkoholom i etrom i suši. Na taj se način dobija natrijumovo jedinjenje tijo-semikarbacona kao žuto obojen prašak, koji se u vodi lako rastvara.

5. Tijo-semikarbacon 1.1'-dioksi-2.2'-diacetyl-6.6'-diamino-4.4'-arseno-benzola.



11,5 gr. tijo-semikarbacona 1-oksi-2-acetyl-6-amino-benzol-4-arsin kiseline rastvori se u 200 cm³ vode i 12 cm³ 5%-nog natrijum-hidroksida, tome se doda rastvor od 52 gr. natrijum-hidro-sulfita u 200 cm³ vode, pa se zagreva jedan sat na 60—65°. Izdvojeni arseno-benzol ocedi se na pumpi, ispira vodom, rastvori u 30 cm³ 2%-nog natrijum-hidroksida i taloži sipanjem u alkohol, mešajući isti. Nagradjeno natrijumovo jedinjenje ispira se alkoholom i etrom i suši u vakumu.

Patentni zahtev:

Postupak za dobijanje tijo-semi-karbacona-arseno-fenol-aldehida i arseno-fenol-ketona naznačen time, što se na odgovarajuće oksid-aldehid i oksid-keton-arsin kiseline redukujućim sredstvima pretvore u nagradjene tijo-semi-karbacon-arsin-kiseline redukujućim sredstvima pretvore u arseno-jedinjenja; ili se aldehid-i keton-arsin-kiseline prvo redukuju u arseno-jedinjenja, pa se na ove dejstvuje tijo-semi-karbaconom i nagradjene arseno-oksi-tijosemi-karbacone pretvore na uobičajeni način u natrijumove soli, pa ove po potrebi izdvoje podesnim sredstvima za taloženje.

