

ГОДИШНИК НА СОФИЙСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ, Том 54, 1959/1960, книга 3 (химия)
ANNUAIRE DE L'UNIVERSITÉ DE SOFIA
FACULTÉ DES SCIENCES PHYSIQUES ET MATHÉMATIQUES, t. 54, 1959/1960, livre 3 (chimie)

ОТДЕЛЕН ОТПЕЧАТЪК

Ал. Спасов и М. Жечев

ВЪРХУ ПОЛУЧАВАНЕТО НА N-АЦИЛОВИ
ПРОИЗВОДНИ НА As-СУБСТИТУИРАНИТЕ
ДИГИДРОФЕНАРСАЗИНИ

Al. Spasov und M. Jetchev

ÜBER DIE DARSTELLUNG VON N-ACYLIERTEN DERIVATEN
DER As-SUBSTITUIERTEN DIHYDROPHENARSAZINE

ДЪРЖАВНО ИЗДАТЕЛСТВО „НАУКА И ИЗКУСТВО“
София — 1961

ВЪРХУ ПОЛУЧАВАНЕТО НА N-АЦИЛОВИ ПРОИЗВОДНИ НА As-СУБСТИТУИРАНИТЕ ДИХИДРОФЕНАРСАЗИНИ

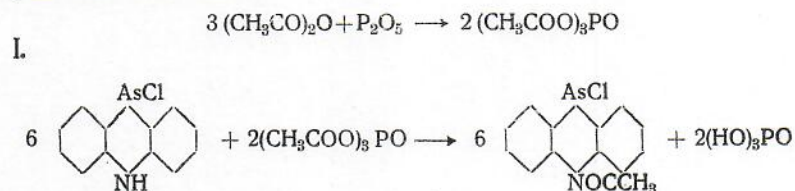
Ал. Спасов и М. Жечев

Ацилирането на As-субституираните 5,10-дихидрофенарсазини при азота на пето място протича изобщо твърде трудно. Според Н. Butron и Ch. Gibson [1] за получаването на 5-ацетил-10-хлор-5,10-дихидрофенарсазин от дихидрофенарсазинхлорид и ацетилхлорид е необходимо 4—5-часово загряване на реакционната смес. Ацетилирането на 10-метил-5,10-дихидрофенарсазина с ацетилхлорид протича още по-бавно и изисква не по-малко от 10-часово кипене на реакционната смес. Още по-бавно според нашия опит протича реакцията, когато като ацетилиращо средство се употреби оцетен анхидрид.

Сравнително трудното ацетилиране на дихидрофенарсазинхлорида се привежда от Н. Butron и Ch. Gibson като едно от доказателствата за ортохиноидна структура на този дихидрофенарсазинов дериват.

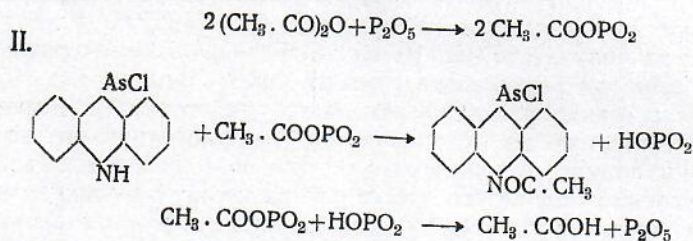
При опити за получаване на 10-окси-5-ацетил-5,10-дихидрофенарсазин ние трябваше да разполагаме с необходимото количество N-ацетил-дихидрофенарсазинхлорид. Опитите за по-удобното получаване на последния ни позволиха да установим, че ако ацетилирането на дихидрофенарсазинхлорида се извърши с оцетен анхидрид в присъствие на известно неголямо количество фосфорен петоокис, то реакцията се ускорява извънредно много и завършва за няколко минути с твърде добър добив на дихидрофенарсазин-N-ацетата. Същият ефект се наблюдава и при употреба на някои други киселинни анхидриди и субституирани при арсена производни на дихидрофенарсазина.

Начинът на ускоряващото действие на фосфорния петоокис засега остава все още недостатъчно изяснен, макар че несъмнено се касае до междинно включване на последния в реакцията под форма на някакъв активен ацилфосфат. Би могло да се мисли например за псевдо-каталитичен механизъм на реакцията, като фосфорният петоокис се свързва междинно с киселинния анхидрид в ортоацилфосфати, представляващи непосредственият ацилиращ агент на дихидрофенарсазинхлорида. Такъв механизъм например при оцетния анхидрид може да се представи със схема I:



Срещу този механизъм говори обаче несъгласуваността между количеството на фосфора, изчислен като триацетилфосфат, когато ацилирането се извърши не при непосредствено участие на фосфорния петоокис, а чрез третиране на дихидрофенарсазинхлорида с разтвор на катализиращия агент, получен чрез взаимодействие на фосфорен петоокис и киселинния анхидрид в бензол. В такова противоречие е и непълното извършване на процеса дори при употреба на еквимоларни количества от дихидрофенарсазинхлорида и киселинния анхидрид, когато съгласно горната схема за пълното извършване на ацилирането е достатъчно молово отношение между тях 2:1.

Друга по-добре съгласуваща се възможност за механизма на ускоряващото действие на фосфорния петоокис е каталитичното включване на последния в реакцията чрез свързването му с киселинния анхидрид в ацетилметафосфорна киселина като непосредствено ацилиращ агент, който, реагирайки със секундерния азотен атом на дихидрофенарсазинхлорида, възстановява обратно фосфорния петоокис, играещ роля на обикновен катализатор на реакцията. В този случай реакцията може да се даде със схема II:



Съгласно този механизъм достатъчно е твърде малко количество фосфорен петоокис, съответно ацетилметафосфат в средата, за да се проведе ацилирането като каталитично ускорена реакция. И действително опитите ни показаха, че 0,1 мол дихидрофенарсазинхлорид може да се ацетилира почти безостатъчно в бензолова среда с 0,002 мола и по-малко фосфорен петоокис, което количество е например кръгло двадесет пъти по-малко от необходимото по схема I. Освен това съгласно горната схема за пълното ацилиране на дихидрофенарсазинхлорида е необходимо не по-малко от еквимоларно количество от киселинния анхидрид. Нашите опити показаха, че реакцията се извършва пълно вече при 1,5-2-кратно количество на киселинния анхидрид спрямо дихидрофенарсазинхлорида.

Самото ацилиране се провежда както в среда на самия киселинен анхидрид, тъй и в среда от безводен бензол. В първия случай към кипящия разтвор на дихидрофенарсазина в излишък от киселинния анхидрид се прибавя 0,5 молярно количество фосфорен петоокис. Реакцията завършва за няколко минути. При провеждане на реакцията в бензолова среда ацилфосфатът се получава предварително в разтвор чрез кратковременно третиране на киселинния анхидрид с 0,2 молярно ко-

лич
няв
сази
сус

съп
е о
бяг
слу
тил
хло
зав
реа
тво

и 1
на
92,
хид
5, 1
рез

N-с
дос
отд
на
As
кас
ки
чре
ле

пр
им
са:
из
съ
се
на

де
бе
ра

жду ко-
а ацили-
ия пето-
на ката-
иетоокис
пълното
ичества
ъгласно
татъчно

а на ус-
включ-
ния ан-
цилиращ
юфенар-
ещ роля
га може

ичество
за да се
действи-
ид може
02 мола
гло два-
ъгласно
орида е
ния ан-
ио вече
дихидро-

иселинен
към ки-
и анхид-
акцията
в бензо-
зор чрез
ирно ко-

личество фосфорен петоокис, неразтворената част от който се отстранява чрез отдекантиране на разтвора. Ацилирането на дихидрофенарсазинхлорида с този разтвор става чрез 10—15-минутно загряване в суспензия.

Добивите и при двата начина на извършване на реакцията не са съществено различни, само продуктът от ацилирането в бензолова среда е обикновено по-светъл и при отделянето му от матерната луга се избягва дразнещото действие на реакционната смес. Реакцията и в двата случая протича видимо количествено и изкрystalизираният суров ацетилян продукт не съдържа непроменен изходен дихидрофенарсазинхлорид. Добивът на получения N-ацилян дихидрофенарсазин обаче зависи от разтворимостта на последния при изкрystalизирането му из реакционната среда и от тази в употребения за пречистването му разтворител.

По този начин бяха получени N-ацетатите на 10-хлор-, 10-бром- и 10-йод-5, 10-дихидрофенарсазина с добив съответно 61, 79 и 86%; на 10-метил-, 10-етил- и 10-фенил-5, 10-дихидрофенарсазина с добиви 92, 75 и 72% и N-пропионатите на 10-хлор- и 10-метил-5, 10-дихидрофенарсазина с добиви 68 и 62%. Получените N-ацилирани 5, 10-дихидрофенарсазини са твърди, добре кристализиращи вещества с резки точки на топене.

Интересно е да се отбележи, че опитите ни за получаване на N-бензоил-5, 10-дихидрофенарсазинхлорид по описания метод въпреки доста широкото вариране на условията не дадоха резултат. Не ни се отдадоха и опитите за ацетилян на няколко As-кислородни производни на 5, 10-дихидрофенарсазина, а именно на неговия окис, метилов етер и As-ацетат с оцетен анхидрид и фосфорен петоокис. Вероятно тук се касае до определено ангажиране на водородния атом при азота от кислородния атом при арсена от фенарсазиновия пръстен, например чрез създаване на водородна връзка, което при цис насочване на валенциите на азота и арсена е стерично особено благоприятствувало.

Накрая е от значение да се отбележи, че получените N-ацетилови производни на дихидрофенарсазина с органичен остатък при арсена, а именно As-метил-, As-етил- и As-фенил N-ацетил-5, 10-дихидрофенарсазина показват покрай засилено кихателно действие и доста силно изразен кожно раздразнителен ефект. Той се изразява в неприятен сърбсж, изпръхване и зачервяване на кожата. Проявява се бавно и се запазва продължително при очевидно твърде ниски концентрации на дразнителя.

ОПИТНА ЧАСТ

Ацилиране в среда от киселинния анхидрид. Опитите са проведени с оцетен и пропионов анхидрид. При повечето от тях е употребено 0,005—0,01 мол от дихидрофенарсазина или неговия дериват, разтворен в широкогърлена колбичка при кипене на обратен хладник

в дву- до четирикратно по тегло количество от киселинния анхидрид. Към кипящия разтвор на дихидрофенарсазина се прибавя наведнъж фосфорният петоокис в количество 0,25—0,5 мола спрямо изходния дихидрофенарсазин и сместа се загрява 1—2 минути при разклащане с ръка.

При опитите с дихидрофенарсазинхлорида последва бързо просветляване на зелено оцветения разтвор, чийто цвят минава в жълт до светлокафяв, а фосфорният петоокис обикновено силно потъмнява, като се събира на кюлче, което улеснява отдекантирането на стоящия над него разтвор. При реакцията част от фосфорния петоокис видимо се разтваря в реакционната смес. По-продължителното загряване на последната предизвиква бързото ѝ потъмняване, както и получаване на тъмно оцветен продукт. Освен това последният изкрystalизира понякога още в реакционната смес, което омъчнява отделянето му от излишния нереагирал фосфорен петоокис. При недостатъчно дълъг контакт на разтвора с фосфорния петоокис пък част от изходния дихидрофенарсазин може да остане непрореагирал, което затруднява пречистването и намалява добива на ацилирания продукт. Изобщо благоприятното улавяне на момента на прекратяване на взаимодействието изисква известно внимание и опит, тъй като реакцията напредва твърде бързо и в по-късните ѝ фази става образуване на смолести продукти.

Ацилирането на безцветните 10-алкил- и арилпроизводни на дихидрофенарсазина протича в общи черти по същия начин, както при дихидрофенарсазинхлорида. Времетраенето на взаимодействието след прибавянето на фосфорния петоокис е същото. Като указание за неговото прекъсване може да служи настъпващо потъмняване на фосфорния петоокис. При някои случаи се наблюдава и по-значително разтваряне на последния.

След завършване на реакцията горещият разтвор се отдекантира от нереагирания фосфорен петоокис, което става обикновено лесно и цялостно поради сбиването на последния на дъното на съда. При охлаждане на разтвора полученият ацилиран дихидрофенарсазин изкрystalизира почти напълно във форма на ситен кристален прах, обикновено оцветен слабо жълто до светлокафяво. Понякога при прекратяване момента на прекъсване взаимодействието изкрystalизирането започва още в колбичката преди отдекантирането на разтвора. В този случай последният се отдекантира веднага, а остатъкът се извлича подходящо с използвания за прекрystalизирането на продукта разтворител. Цялата операция по ацилирането и особено отдекантирането поради дразнещите лигавиците и кожата свойства на ацилираните продукти е добре да се извърши в камина. При малките количества, с които са проведени описаните тук опити, обаче няма особени неудобства тя да се проведе и в обикновена лабораторна обстановка на открито.

Суровият N-ацилдихидрофенарсазинов дериват се пречиства чрез прекрystalизиране из подходящ разтворител, най-добре из бензол или алкохол на горещо.

дихи
венс
нетс
прет
мл
Пол
се з
ник,
фос
(сре
све
аги
хид
рат
дих
без
раз
на
тво
вен
вин
нов
се

мо:
12,
тос
твс
вет
оц
кр
т.
не
в
ли
на
хи
хи
ан

хидрид.
веднџ
зходния
лащане

просвет-
з жълт
тъмнява,
тоящия
димо се
послед-
а тъмно
а още в
нераги-
зствора
и може
амалява
на мо-
нимание
сните й

на дихи-
при ди-
о след
за него-
фосфор-
разтва-

кантира
лесно и
При ох-
н изкри-
обикно-
кращване
започва
и случай
ходящо
тел. Ця-
поради
одукти е
които са
ва тя да
о.
тва чрез
изол или

Ацилиране в бензолова среда. Опитите са проведени с 0,05 мола дихидрофенарсазинхлорид. Киселинният анхидрид е употребен обикновено в 1,5 до 2 молярно количество в бензолов разтвор след третирането му с фосфорен петоокис. Този разтвор се приготвява, като претегленото количество на киселинния анхидрид се разтваря в 10—15 мл сух бензол и към него се прибавя 0,02 мола фосфорен петоокис. Получената смес се оставя при стайна температура 20—25 минути или се загрева 10-ина минути във водна баня при 45—50° на обратен хладник, като се разклаща от време на време с ръка. При тези условия фосфорният петоокис постепенно тъмнее, като малка част от него (средно 0,001 мола) минава в разтвор и го осветява жълтеникаво до светлокафяво. Полученият бензолов разтвор се отделя от неререагиралия фосфорен петоокис върху претеглен в подходяща колбичка дихидрофенарсазинов дериват и сместа се кипи във водна баня на обратен хладник 10—15 минути. Първоначално суспендираният 10-хлордихидрофенарсазин постепенно се разтваря в бензола, обикновено без да се наблюдава по-значително избледняване на жълтия цвят на разтвора. При ацетилирането на дихидрофенарсазинхлорида към края на нагряването част от ацетиловото производно изкрystalизира из разтвора. Пълното отделяне на реакционния продукт се постига обикновено след прибавяне 1/3 от обема на разтвора петролев етер и половинчасовото му охлаждане с течаща вода или лед. Продуктът е обикновено жълтеникав до светлокафяв кристален прах. Прекристализира се както по-горе.

Получаване на N-ацетил-5, 10-дихидрофенарсазинхлорид, бромид и йодид

а. *В среда от оцетен анхидрид.* Към кипящ разтвор от 2,8 г (0,01 мола) дихидрофенарсазинхлорид (из ксилол на горещо; т. т. 193°) в 12,5 г оцетен анхидрид се прибавят 0,7 г (0,005 мола) фосфорен петоокис при разклащане. След около 2 минути зеленият цвят на разтвора преминава в жълт до светлокафяв, а фосфорният петоокис се осветява тъмно. Суровият продукт се прекристализира из смес бензол — оцетна киселина (4:1) на горещо. Добив 1,9 г (61%). Безцветни иглести кристали с т. т. 230—231° след двукратно прекристализиране. Смесена т. т. с N-ацетилдихидрофенарсазинхлорид по Butron и Gibson [1] не дава понижение. При окисляване с водороден прекис или хлорамин в оцетнокисела среда преминава лесно в N-ацетилфенарсазинова киселина — безцветни призматични игли с т. т. 245° (из оцетна киселина на горещо).

По аналогичен начин се получават и 10-бром-5-ацетил-5,10-дихидрофенарсазин (т. т. 236°; добив 79%) и 10-йод-5-ацетил-5,10-дихидрофенарсазин (т. т. 246°; добив 86%).

б. *В бензолова среда.* Към разтвор от 2,1 г (0,02 мола) оцетен анхидрид в 10 мл сух бензол се прибавя отведенџ 0,7 г (0,005 мола)

фосфорен петоокис. Сместа се загрева 10 минути при 50° във водна баня на обратен хладник или се оставя 45 минути при стайна температура. При това фосфорният петоокис видимо намалява и постепенно тъмнее, като в първия случай течността над него добива светлокафяв цвят. Полученият разтвор се отдекантира върху 1,4 г (0,005 мола) дихидрофенарсазинхлорид и се кипи 20 минути на обратен хладник във водна баня. Дихидрофенарсазинхлоридът постепенно се разтваря, като жълтозеленият цвят на разтвора слабо просветлява в бледо лимонено-жълт. Към края на загреването се появяват безцветни кристали на получения ацетилдихидрофенарсазинхлорид. Сместа се разрежда с 1/3 обем петролев етер и се оставя два часа в течаща вода. Пада светло-жълто оцветен кристален прах. Т. т. $228-230^{\circ}$ (из бензол—оцетна киселина на горещо). Добив 1,1 г (68,5%).

Получаване на 5-ацетил-10-метил-5,10-дихидрофенарсазин

Изходният 10-метил-5,10-дихидрофенарсазин е получен по метода на J. A. Aeschlimann от дихидрофенарсазинхлорид и метилмагнезиев йодид [2]. Безцветни плочки с т. т. 105° (из горещ алкохол).

Към горещия разтвор от 2,0 г (0,0078 мола) 10-метил-5,10-дихидрофенарсазин в 4 г оцетен анхидрид се прибавят 0,5 г (0,0035 мола) фосфорен петоокис и сместа се загрева още 1/2 до 1 минута, при което част от фосфорния петоокис се разтваря, а остатъкът потъмнява. Из отдекантирания от последния разтвор при охлаждане се отделят кремави кристали от 5-ацетил-10-метил-5,10-дихидрофенарсазин, които се прекристализират из алкохол и имат т. т. $154-155^{\circ}$. Безцветни призматични игли. Добив 2,2 г (92,5%).

5-ацетил-10-метил-5,10-дихидрофенарсазинът е получен от Butron и Gibson чрез 10-часово загреване на 10-метилдихидрофенарсазин с ацетилхлорид. Добивът не е посочен. Т. т. 155° .

Анализ. 0,0276 г вещество; 6,00 мл 0,1 н H_2SO_4 свързват 4,83 мл
прибл. 0,1 н ($F=1,038$) NaOH (изгаряне по Келдал)
 $C_{15}H_{14}ONAs$. Изчислено N 4,68%
Намерено N 5,00%

5-ацетил-10-метил-5,10-дихидрофенарсазинът, разпрашен в незначително количество във въздуха, проявява силно раздразнително действие както върху лигавиците на носа и гърлото, тъй и върху кожата, като предизвиква силен сърбеж, зачервяване и изпръхване.

Получаване на 5-ацетил-10-фенил-5,10-дихидрофенарсазин

Изходният 10-фенил-5,10-дихидрофенарсазин е получен по метода на J. A. Aeschlimann чрез взаимодействие на дихидрофенарсазинхлорид и фенилмагнезиев бромид с добив 61% [2]. Безцветни люспести кристали с т. т. 142° (из алкохол на горещо).

3,2 г (0,01 мола) 10-фенил-5,10-дихидрофенарсазин се разтварят при кипене в 6,5 г оцетен анхидрид. Към горещия разтвор се прибавя 1 г (0,0075 мола) фосфорен петоокис и сместа се загрева кратко ($\frac{1}{2}$ — 1 минута). При това част от фосфорния петоокис се разтваря. Изотдекантирания разтвор при охлаждане пада ацетилираният As-фенилдихидрофенарсазин като кремаво оцветена кристална маса. Прекристализиран из алкохол на горещо, той се получава във форма на хубави безцветни кубчета с т. т. 157—158°. Добив 2,6 г (72%).

Анализ. 0,0277 г вещество; 6,00 мл 0,1 N H_2SO_4 свързват 5,00 мл припл. 0,1 N ($F=1,038$) NaOH (изгаряне по Келдал).
 $C_{20}H_{16}ONAs$. Изчислено N 3,87%
Намерено N 4,09%

5-ацил-10-фенил-5,10-дихидрофенарсазинът има сходно физиологично действие върху лигавиците и кожата на N-метиловия си аналог.

Получаване на 5-ацетил-10-етил-5,10-дихидрофенарсазин

Изходният 10-етил-5,10-дихидрофенарсазин е получен по дадения от J. A. Aeschlimann общ метод за получаване на As-алкилирани и фенилирани производни на 5,10-дихидрофенарсазина от етилмагнезиев хлорид и дихидрофенарсазинхлорид. За целта към етилмагнезиев хлорид, приготвен от 5,5 г етилхлорид и 1,2 г магнезиеви стружки (0,05 мола) в 25 мл безводен етер, се прибавя на порции при слабо загряване 8 г (0,025 мола) ситно стрит дихидрофенарсазинхлорид и сместа се загрева 1 час на обратен хладник. Продуктът се разлага с лед и 10 мл 5% солна киселина. Отделеният етерен слой след изсушаване с безводен натриев сулфат и отдестилиране остава кристална маса от етил-дихидрофенарсазин. Чрез прекристализиране из горещ алкохол той се получава във форма на безцветни люспести кристали с т. т. 163°. Добив 8,1 г (78%).

Към разтвор от 3,8 г (0,015 мола) оцетен анхидрид в 10 мл сух бензол се прибавя 0,4 г (0,0026 мола) фосфорен петоокис. Сместа се загрева при 50° 10 минути и стоящият над слабо потъмнелия фосфорен петоокис разтвор се отлива върху 1,4 г (0,005 мола) 10-етил-5,10-дихидрофенарсазинхлорид. При 15-минутно кипене във водна баня последният се разтваря в сместа, цветът на която постепенно минава в светлокафяв.

При охлаждане ацетилираният фенарсазинов дериват се отделя из разтвора като почти безцветен кристален прах. Прекристализира се из алкохол на горещо. Безцветни къси призми с т. т. 169—171°. Добив 1,4 г (84%).

Получаване на 5-пропионил-10-хлор-5, 10-дихидрофенарсазин

Към 2,8 г (0,02 мола) пропионов анхидрид, разтворен в 10 мл безводен бензол, се прибавя 0,7 г (0,005 мола) фосфорен петоокис и сместа се оставя 20 минути при обикновена температура. Фосфорният петоокис постепенно преминава в червенокафява волюминозна утайка, а течността над него се оцветява слабо кафяво. Отдекантира се внимателно върху 1,6 г (0,005 мола) дихидрофенарсазинхлорид и остатъкът се промива с 5 мл сух бензол. При контакт с бензоловия разтвор дихидрофенарсазинхлоридът тъмнее. Сместа се кипи 10 минути на обратен хладник. При това адамситът постепенно се разтваря, а същевременно оцветяващите разтвора вещества се утаяват и полепват по стените на колбичката и разтворът значително просветлява в светло жълтокафяв. След прибавяне на 1/3 от обема петролев етер и охлаждане последва бързо изкристилизиране на ацетиления продукт като почти безцветен прах. Добив 1,4 г. Прекристилизирано из бензолпетролев етер 2:1. Къси призматични игли. Т. т. 151°. Добив 1,3 г (68%).

Опит за ацетиране на 5-метокси-5, 10-дихидрофенарсазин

Изходният 5-метокси-5, 10-дихидрофенарсазин е получен по Н. Wieland и W. Rheinheimer от дихидрофенарсазинхлорид и натриев метилат в метилалкохолна среда [3]. Безцветни игли с т. т. 194°.

1 г 10-метокси-5, 10-дихидрофенарсазин се разтварят в 2 г кипящ оцетен анхидрид. Прибавен на горещо 0,5 г фосфорен петоокис. Получава се веднага незначително количество некрystalен жълт продукт, който отчасти се утаява. По-продължително загряване (5—10 минути) предизвиква осмояване на сместа. Опитите за пречистване на продукта и получаването му в кристална форма не дадоха резултат. Аналогични са резултатите при удвояване, съответно два пъти намаляване количеството на фосфорния петоокис, съответно удължаване времето на загряване на реакционната смес.

Опит за ацетиране на дихидрофенарсазиновия окис

Дихидрофенарсазиновият окис е получен по Н. Wieland и W. Rheinheimer [3] чрез хидролиза на дихидрофенарсазинхлорид (т. т. 193°) в ацетонов разтвор с 20% водна натриева основа. Т. т. над 300° (из пиридин).

1 г 10, 10-окси-бис-5, 10-дихидрофенарсазин в 5 г оцетен анхидрид се загрява с 0,3 г фосфорен петоокис. Бързо настъпва всмояване, без да може да се изолира кристален дефинитивен продукт.

Опит за ацелиране на *p,p'*-динитрохлордихидрофенарсазин

Изходният *p,p'*-динитрохлордихидрофенарсазин е получен по Н. Wieland и W. Rheinheimer [3] чрез нитриране на дихидрофенарсазинхлорид в оцетна киселина. Хубави светложълти игли. Т. т. над 300°.

Към кипящ разтвор на 1 г *p,p'*-динитрохлордихидрофенарсазин в 5 г оцетен анхидрид прибавено 0,3 г фосфорен петоокис. Сместа загрявана 3, 15 и 30 минути. Из разтвора след отдекантиране се изолира само непроменен *p,p'*-динитрохлордихидрофенарсазин. При продължително загряване веществото се осмолява.

Изводи

Дава се метод за каталитично ацилиране на 10-халоген- и 10-алкил-(арил)-5,10-дихидрофенарсазини посредством киселинен анхидрид в присъствие на фосфорен петоокис. Установява се, че при подходящи условия реакцията завършва за няколко минути. Добивът на получените N-ацилирани дихидрофенарсазини е между 61 и 92%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Butron, H., Ch. Gibson — Journ. Chem. Soc., **125**, 2275 (1924).
2. Aeschlimann, J. A. — Journ. Chem. Soc., 416 (1927).
3. Wieland, H., W. Rheinheimer — Ann. Chem., **423**, 13 (1920).

ÜBER DIE DARSTELLUNG VON ARSEN- SUBSTITUTEN

Das Acylieren von Stickstoffatom an fünfter oder Säureanhydrid nach wöhnlich ziemlich träge. V sich das Acylieren sehr l anhydrid etwas Phosphor eine katalytische Besch oxyd, das sich wahrschein Acylmetaphosphorsäurean gegebenen Schema. In d ren von Dihydrophenarsa mit einer etwa 20 mal stochiometrisch berechne

Das Acylieren der nem genügenden Übersc Lösungsmittel. Im ersten dem Phosphorpentaoxyd zins hinzugefügt und Minuten von dem bräun taoxyds abgegossen. Bei sung wird 0,05 Mol des lierungsreaktiv 10—20 N einem Gemisch von 0,01 reanhydrid in 10—15 dieses Gemisch etwa und dann die fast farblos giesst. Gut verschlosser und lässt sich direkt ve

Auf diese Weise phenarsazine dargestellt hydrophenarsazins mit thyl-10- Aethyl- und 10

ÜBER DIE DARSTELLUNG VON N-ACYLIERTEN DERIVATEN DER
As-SUBSTITUIERTEN DIHYDROPHENARSAZINE

(1924).

0).

Al. Spassov und M. Jetshev

ZUSAMMENFASSUNG

Das Acylieren von As-substituierten 5,10-Dihydrophenarsazinen beim Stickstoffatom an fünfter Stelle durch direkte Einwirkung von Säurechlorid oder Säureanhydrid nach H. Butron und Ch. Gibson [1] verläuft gewöhnlich ziemlich träge. Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, lässt sich das Acylieren sehr leicht und schnell ausführen, wenn zu dem Säureanhydrid etwas Phosphorpentaoxyd beigefügt wird. Es handelt sich um eine katalytische Beschleunigung der Reaktion durch Phosphorpentaoxyd, das sich wahrscheinlich mit dem Säureanhydrid zu einem gemischten Acylmetaphosphorsäureanhydrid verbindet, etwa nach dem auf Seite 242 gegebenen Schema. In der Tat wird es gezeigt, dass sich das Acetylieren von Dihydrophenarsazinchlorid (Adamsit) mit Essigsäureanhydrid sich mit einer etwa 20 mal kleineren Menge des Phosphorpentaoxyds als die stochiometrisch berechnete fast quantitativ durchführen lässt.

Das Acylieren der untersuchten Dihydrophenarsazine erfolgt in einem genügenden Überschuss von dem Säureanhydrid oder in Benzol als Lösungsmittel. Im ersten Falle wird eine 0,25–0,5 molare Menge von dem Phosphorpentaoxyd zu der siedenden Lösung des Dihydrophenarsazins hinzugefügt und die etwas verdunkelnde Lösung nach einigen Minuten von dem bräunlich gewordenen Niederschlag des Phosphorpentaoxyds abgossen. Beim Durchführen der Reaktion in benzolischer Lösung wird 0,05 Mol des Dihydrophenarsazins mit einem passenden Acylierungsreaktiv 10–20 Minuten erhitzt. Das Acylierungsreaktiv wird aus einem Gemisch von 0,01 Mol Phosphorpentaoxyd und 0,075–0,1 Mol Säureanhydrid in 10–15 cm trockenem Benzol vorbereitet, indem man dieses Gemisch etwa eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen lässt und dann die fast farblose Lösung vom ungelösten Phosphorpentaoxyd abgiesst. Gut verschlossen ist das Acylierungsreaktiv vollkommen haltbar und lässt sich direkt verwenden.

Auf diese Weise wurden die N-Acetate folgender 5,10-Dihydrophenarsazine dargestellt: des 10-Clor-, 10-Brom-, und 10-Jod-5,10-Dihydrophenarsazins mit Ausbeute 61%, 79% und 86%; des 10-Methyl-10-Aethyl- und 10-Phenyl-5, 10-Dihydrophenarsazins mit Ausbeute

92 %, 75 % und 72 %; weiter die N-Propionate des 10-Chlor und Methyl-5, 10-Dihydrophenarsazins mit Ausbeute 68 % und 62 %.

Alle dargestellten Acyldihydrophenarsazine sind gut kristallisierende und scharf schmelzende Substanzen. Sie reizen unerträglich die Schleimhaut der oberen Atmungswege und rufen heftiges Niessen und empfindliche Hautentzündung hervor.