

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio de los arsenicales orgánicos : Acidos arsón-acético, arseno-acético, tetraarseno-acético y dicloro-arsín-acético. Ensayos de arsenación del bromuro de trifenilmetilo y del alfa cloro-acetil-acetato de etilo

Bustos de Márquez, María Lydia

1953

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Bustos de Márquez, María Lydia. (1953). Contribución al estudio de los arsenicales orgánicos : Acidos arsón-acético, arseno-acético, tetraarseno-acético y dicloro-arsín-acético. Ensayos de arsenación del bromuro de trifenilmetilo y del alfa cloro-acetil-acetato de etilo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0784_BustosdeMarquez.pdf

Cita tipo Chicago:

Bustos de Márquez, María Lydia. "Contribución al estudio de los arsenicales orgánicos : Acidos arsón-acético, arseno-acético, tetraarseno-acético y dicloro-arsín-acético. Ensayos de arsenación del bromuro de trifenilmetilo y del alfa cloro-acetil-acetato de etilo". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1953.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0784_BustosdeMarquez.pdf

K. 784

7. 19. 3

TESIS

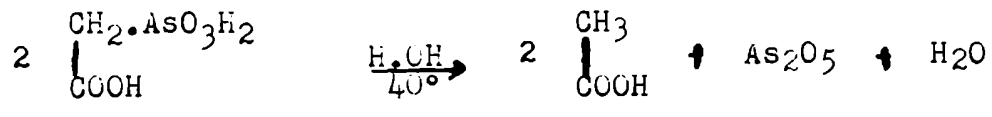
CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LOS ACIDOS ORGANICOS.

por.

María Lydia Bustos de Márquez.

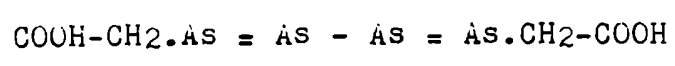
Prosiguiendo las investigaciones de Márquez, (1) se realizó un estudio sobre el método de arsenación de G. Meyer (2), y la estabilidad de los ácidos arsónicos, y un exámen analítico de los métodos de valoración cuantitativa del arsénico.

Se comprobó que el método de valoración aplicado por Márquez, resulta ser exacto y práctico por la rapidez. Con la técnica de este autor se obtiene el ácido arsón acético, con rendimiento próximo al teórico y se comprueba que el ácido arsón acético experimenta la siguiente composición en solución acuosa y a una temperatura de 40°



Reduciendo con ácido hipofosforoso al ácido arsón acético, se obtiene el ácido arseno acético, y halogenado este último con cloro seco se obtiene el dicloro arsín acético.

Se obtuvo el ácido tetraarseno acético, ejemplo

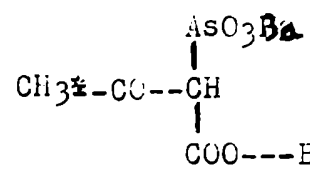


que nos presenta la propiedad de introducir el arsénico en las combinaciones orgánicas formando cadenas lineales.

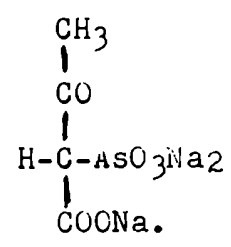
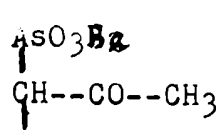
El ácido tetraarseno acético tratado con bromo ^{en presencia de humedad} se transforma parcialmente en tribromuro de arsénico y ácido arsón acético

Se obtuvo el dibromo arsín acético tratando el arseno acético con bromo.

Se preparó con éxito un nuevo arsenical, el ácido alfa arsón acetil acético que se aisló al estado de sus sales de calcio, bario y sodio, mediante la reacción entre el alfa cloro acetil acetato de etilo y una solución alcalina de anhídrido arsenioso.



II



III

Res. Tesis: 784

7. 19. 34

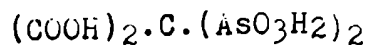
En la reacción de arsenación y aislamiento de estas sales no ocurre la hidrólisis o el desdoblamiento ácido o cetónico del alfa ar-
-són acetil acético que se forma como podría esperarse dado el compor-
-tamiento del éster acetil acético.

La concentración alcalina de la solución de anhídrido arsenio-
-so es un factor importante en los rendimientos de la reacción como así
también en el mecanismo de la reacción de G. Meyer.

Como demostramos en otro trabajo(4), esta reacción puede ser
desviada a una reacción de hidrólisis, de óxido reducción o bien de ar-
-senación.

En la obtención de las sales precitadas, la concentración
más conveniente para la reacción de arsenación es la relación de 1 mol de
anhídrido arsenioso por 8 moles de hidróxido de sodio. (1:8).

Se preparó el ácido diarsón malónico, único ejemplo cono-
-cido en la literatura química en que 2 grupos arsónicos se hallan ubi-
-dos en el mismo carbono. Si bien el compuesto fué obtenido por Már-



-quez(3), en 1939, esta síntesis se ratifica por primer vez.

Se intentó la arsenación del bromuro de trifenil metilo con
soluciones alcalinas de anhídrido arsenioso 1:6, 1:12, 1:18 y 1:22 .
Sólo ocurre una reacción de hidrólisis ~~cuando~~ cuando la concentración de
anhídrido arsenioso e hidróxido de potasio es de 1:18, y luego de ca-
-lentar sobre tela metálica. Analizado el producto insoluble que se
forma luego de lavado con agua y secado, resultó ser trifenil carbinol



Debo agradecer a las autoridades de la Fac. de Quim. y Far-
-macia de Eva Perón, en particular a la Cátedra de Química Orgánica IIº
curso del Ddo. las facilidades que me brindaron en la realización de la
parte experimental .

Bibliografía.

- (1)- Márquez A.R. Anales Asóc. Quim. Arg. t. XXVII p. 258. (1939).
- (2)- Meyer G. Ber. t. XVI p. 1440. (1883).
- (3)- Márquez A.R. A.C.A. Anales t. XXVIII p. 135. (1940).
- (4)- Márquez A.R. Márquez M.L. Bustos de y Sarrasín J.C. Anales A.C.A.
a publicarse.

- . CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LOS ARSENICALES ORGANICOS. -

-
Acidos arsón-acético, arseno-acético, tetraarseno-acético
y dicloro-arsín-acético.

-
Ensayos de arsenación del bromuro de trifenil-metilo
y del α cloro-acetil-acetato de etilo.

-
Trabajo de tesis presentado por
M A R I A L Y D I A B U S T O S de M A R Q U E Z .
para optar al grado de Doctor en Química.

-
TESIS 781

Trabajo realizado en la Cátedra de Química Orgánica II. C. Ddo. de
la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de Eva Perón,
y en la Cátedra de Química Orgánica I. C. Ddo. en Química de la Fac.
de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad Nacional
de Buenos Aires.

U.S.S.

CONDA

PADRINO DE TESIS

PROFESOR DOCTOR

EMILIO A. CALDERON

Señor Decano:

Señores Profesores:

Someto a vuestro juicio y consideración, el presente trabajo de tesis para obtener el título de Doctor en Química .

En estas páginas está documentada mi primer contribución experimental en el estudio de las Ciencias Químicas, y estrechamente ligada a esta pequeña labor científica, mi anhelo en busca de la Verdad.

Fué mi asesor científico en el transcurso de la misma, mi esposo, el Profesor Dr. Anibal R. Márquez, quien supo inspirar mi vocación por las Ciencias Químicas e inculcarme entusiasmo en el trabajo, despertando en mí el espíritu de investigación ; y mi padrino de tesis, el Próf. Dr. Emilio A. Calderón .

Agradezco a ambos el apoyo moral que me brindaron en todo momento.

El tema pertenece al Plan que sobre "Estudios de arsenicales orgánicos" proyectara el Dr. Enrique V. Zappi en el año 1935.

Mis conocimientos de Química Orgánica los adquirí en la cátedra del Dr. Zappi, (Fac. de Cs. Ex. Fs y Nat. de Buenos Aires) donde desempeñé los cargos de Ayudante de Trabajos Prácticos y Auxiliar Docente durante los años 1950 y 1951; y en la Cátedra del Prof. Dr. A.R. Márquez, (Fac de Química y Farmacia, de Eva Perón) en la cual soy actualmente Ayudante de Curso.

Por mi agradecimiento al Prof. Dr. Zappi, y por considerar que debo eximir al Dr. Márquez de actuar como jurado de esta labor, es que presento esta tesis en la Fac. de Cs. Ex. Fs. y Nat. de Buenos Aires.

Aprovecho esta oportunidad para testimoniar al Sr. Decano de la Fac. de Química y Farmacia de Eva Perón, ^{Prof.} Dr. Pedro G. Patermosto y a las Autoridades de esa Casa de Estudios, las facilidades que me brindaron en la realización de la parte experimental.

Mi reconocimiento a la colaboración prestada por el Prof. Dr. Manuel Eduardo Fondovila quien preparó para mi trabajo, el bromuro de trifenil-metilo, mediante una técnica que le pertenece.

C O N T E N I D O .

Página

Introducción. Consideraciones sobre arsenicales orgánicos	2
Contribución argentina al conocimiento de los arsenicales.....	6
Aplicaciones conocidas de algunos arsenicales que hemos preparado...	12
Objeto del presente trabajo.....	13
Métodos de arsenación	14
Consideraciones al método de G. Meyer	17
Estudio sobre la estabilidad de los ácidos arsónicos	19
Métodos analíticos estudiados	28
Métodos analíticos aplicados para determinar arsénico.....	33
Consideraciones al método de Márquez para determinar arsénico.....	33
Investigaciones preliminares. Acido arsón acético.....	35
Descomposición del ácido arsón acético	38
Arsón acetato de bario.....	39
Acido arseno acético.....	40
Acido dicloro arsín acético	42
Cloración del ácido arseno acético	44
Acido tetraarseno acético	45
Bromación del ácido tetraarseno acético	46
Diarsón malonato de bario	48
Acido diarsón malónico	49
Diarsón malonato de sodio	50
Influencia de la concentración alcalina en el mecanismo de arsenación.	51
Arsón acetyl acetato de bario	52
Arsón acetyl acetato de sodio	55
Arsón acetyl acetato de calcio	56
Trifenil metano	57
Bromuro de trifenil metilo	57
Acido trifenil metil arsónico	58
Conclusiones	59
Bibliografía.....	60

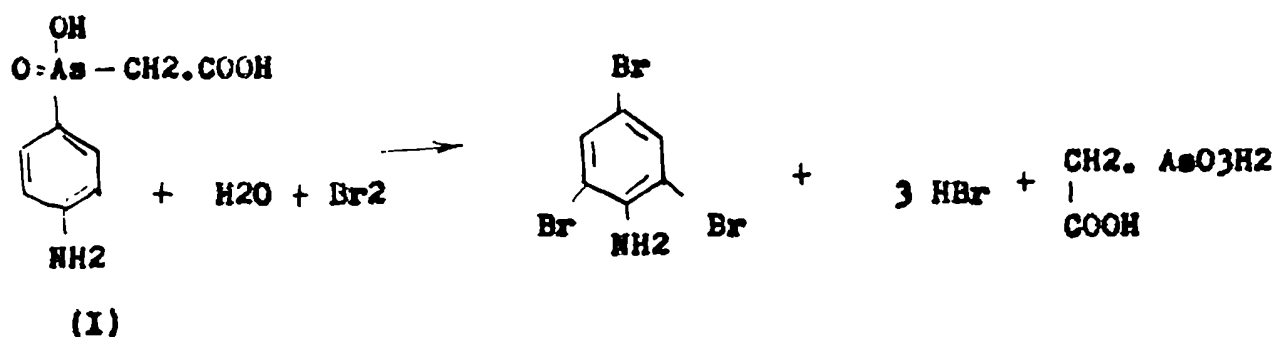
C A P I T U L O I

CONSIDERACIONES SOBRE ARSENICALES ORGANICOS. Acidos arsónicos.

El exámen de la literatura química de los ácidos arsóni-
-cos alifáticos nos señala que estos han sido los primeros en obtenerse,
así Auger (1) obtiene el arseno metano y el arseno etano por reducción
de los ácidos arsónicos respectivos con ácido hipofosforoso.

Palmer (2) en un trabajo sobre arseno compuestos alifáti-
-cos, expresa: tan oscuros son los trabajos sobre compuestos arsenicales
alifáticos que la Beilstein-Prager-Jacobson " Handbuch der Organischen
Chemie " Springer, Berlin 1922 vol. IV, no clasifica los compuestos de
Auger sobre el ácido metil arsónico .

Siguiedo el orden cronológico, la obtención del primer
ácido arsón carboxílico fué lograda por Ehrlich y Bertheim, es el áci-
-do arsón acético, al tratar el ácido para amine fenil arsino acético
(I) por agua de bromo ; se forma un precipitado de tribromo anilina y
la solución restante calentada con mixtura magnesiána da un precipitado
de arson acetate de Mg. (3)



El ácido arsón acético fué estudiado y preparado por otros investigado-
-res (4) quienes lo obtuvieron por la acción del arsenito de sodio so-
-bre el ácido monocloro acético .

Mulder y Backer (5) obtienen la serie de ácidos arsón
carboxílicos desde el ácido arsón acético al ácido arsón pelargónico,
considerando también a los ácidos fenil arsón acético, beta propiónico

arsónico, y alfa arsón-acrílico .

El rendimiento en su obtención disminuye desde casi un 100% para el ácido arsón acético al 10% para el ácido arsón pelargónico. Es de un 90% para el ácido alfa arsón propiónico y sólo de un 56% para el ácido beta arsón propiónico.

Estos ácidos alfa arsón monocarboxílicos han sido desdoblados en sus isómeros ópticos por intermedio de las sales de quinina(6).

También han sido estudiados los ácidos diarsón alifáticos (7) cuya preparación se había intentado sin éxito (8) . Un estudio particular sobre las propiedades de estas sustancias y derivados la hallamos en (9).

En la preparación de estos ácidos diarsónicos, es de notar la desviación que ocurre en la reacción de Meyer; se producen reacciones secundarias ; así la reacción de arsenación del 1-2 dibromo etano conduce a la obtención de un 75% de etileno y de un 24% de bromuro de vinilo.

En el caso del ácido 1-3 propan diarsónico un 50% de la reacción se desvía con probable formación de 1-3 propano-diol.

Hechos análogos hemos comprobado en la reacción con los ácidos dicloro y tricloroacéticos, fenil triclorometano y monobromo-malonato de etilo, según se detalla en la parte experimental.

Se intentó obtener ácidos di y tri arsónicos, mono y dicarboxílicos en que los grupos arsónicos se hallasen ubicados sobre un mismo carbono .

La bibliografía sólo señala un éxito, el ácido/^{di}arsón malónico obtenido por Márquez (10) siendo ésta la primera especie química de la serie de los ácidos alfa-alfa prima diarsón dicarboxílicos(11)

En la preparación de los ácidos arsónicos alifáticos se aplicó la reacción de Meyer cuya técnica y comentarios que merece, describimos en la parte "Métodos de arsenación ".

El estudio de los compuestos cíclicos arsenicales se inicia cuando el químico francés Béchamp (12) observa que al estudiar el com-

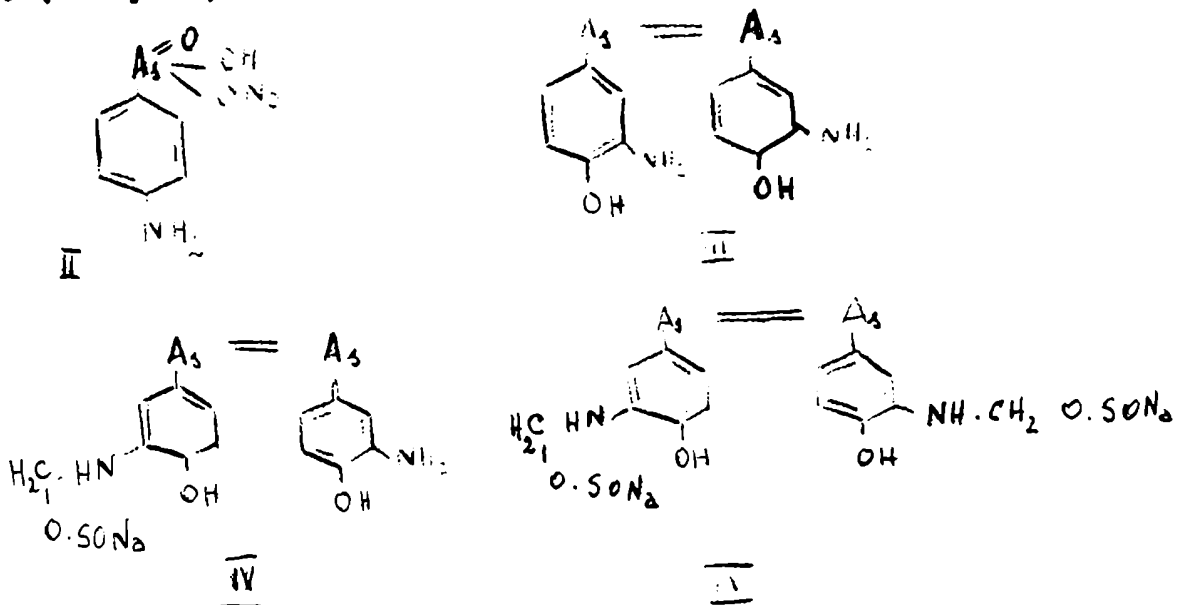
-portamiento del ácido arsénico como oxidante de una mezcla de anilina y orto y para toluidina, se forma junto al colorante buscado, fucsina, una sustancia incolora arseniada, que más tarde la obtuvo por calentamiento del arseniato de anilonio y que resultó ser el ácido arsenfílico, cuya estructura fué determinada por Ehrlich en 1907 .

La sal sódica de este ácido es el atoxil o arsanilato de Na, de importancia histórica por cuanto llevó la atención de los investigadores al estudio de los compuestos órgano metálicos como posibles agentes quimioterápicos .

Fuó empleado en el tratamiento de la tripanosomiasis, encontrándose que la dosis terapéutica se halla próxima a la dosis tóxica .

El descubrimiento de la acción terapéutica del As en las tripanosomiasis atrajeron la atención de Paul Ehrlich que trabajaba con el rojo tripan y colorantes básicos del trifenil metano para el mismo fin .

Ehrlich concibió la idea de que modificando la estructura del atoxil podría encontrar un compuesto más activo y menos tóxico y con sus colaboradores ,llega partiendo del atoxil (II) al "606" y al "914". (III y IV)



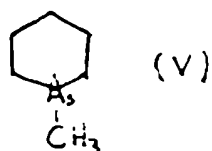
Cerca de 1000 compuestos estudió Ehrlich ; su descripción y parte farmacológica recopilada en fuentes relativamente inaccesibles germánicas, han sido publicadas por Fischl y Schlossberger en 1936, en " Handbook of Chemotherapy " , Baltimore 1936.

Ehrlich mereció el premio Nobel de medicina en 1908, antes de descubrir el salvarsán, y su labor en el estudio de los arsenicales orgánicos representa un extraordinario triunfo en el campo de la quimio-terapia a la cual dió un fundamento sólido .

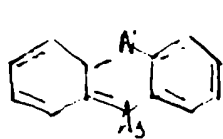
Los años de la primera guerra mundial ofrecieron nuevos campos de aplicación a los compuestos orgánicos del As, gracias a las propiedades tóxicas y agresivas de sus derivados halogenados y con ello promovieron intensas investigaciones en ese sentido, con el resultado final de que hasta hoy se conocen unos 6000 derivados aromáticos y unos 5000 compuestos grasos del As .

Como expresa Zappi en su conferencia sobre compuestos cíclicos arsenicales (13), .."si bien el estudio de los derivados arsenicales o arsinas se ha desarrollado paralelamente con el de los compuestos nitrógenados o aminas, no obstante las grandes analogías comunes a ambos tipos de sustancias, parece que a nadie se le ocurriera preparar nuevos núcleos heterocíclicos arsenicales correspondientes a la piridina, piperidina, pirrolidina y demás aminas cíclicas ".

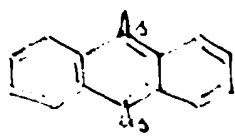
Es notable que la primera tentativa fué llevada a cabo por Zappi (14) en 1915 con la metil arsepidina (V).



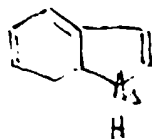
A partir de esa fecha, la nueva familia de compuestos heterocíclicos se ha enriquecido con el descubrimiento de núcleos más complicados como la fenarsazina (VI), arsantreno (VII), arsindol (VIII), habiéndose propuesto un ciclo pentagonal formado exclusivamente por átomos de As (IX), (15).



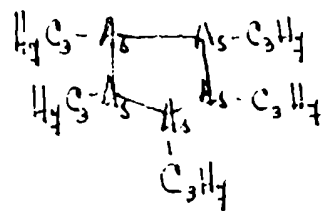
(VI)



(VII)



(VIII)



(IX)

Contribución argentina al conocimiento de los arsenicales.

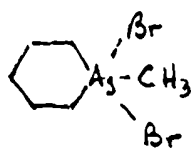
En los trabajos realizados por Zappi y colaboradores se constató que durante la bromuración de la metil arsepidina para obtener el compuesto (X) se observaba que al adicionar Br disuelto en Cl_4C a la solución de metil arsepidina en el mismo disolvente, ocurre un fenómeno de coloración y decoloración similar al que describiera Gomberg en sus trabajos sobre trifenilmetilo(16).

En efecto, la coloración rojo amarillenta de la solución desaparece por la adición de una pequeña cantidad de aire y el color vuelve a formarse algunos segundos después.

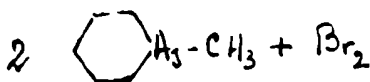
Este fenómeno puede repetirse varias veces, precipitando simultáneamente con la decoloración, un peróxido de Br metil arsepidina.

La adición de la cantidad exacta de Br produce una disminución notable del color de la solución que se vuelve amarillo clara y que sólo contiene dibromuro de metil arsepidina (X).

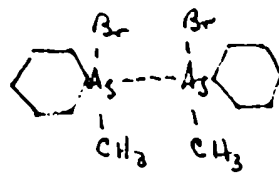
Estos hechos pueden explicarse admitiendo según Zappi, que la bromuración de la metil arsepidina no conduciría directamente al dibromuro (X) sino que produciría un complejo intermediario, la dibromodimetil diarsepidina, (XI).



X

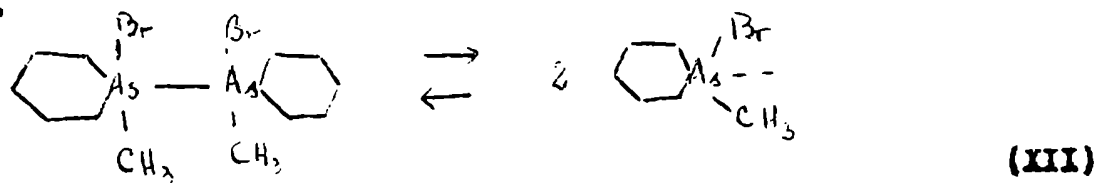


(V)

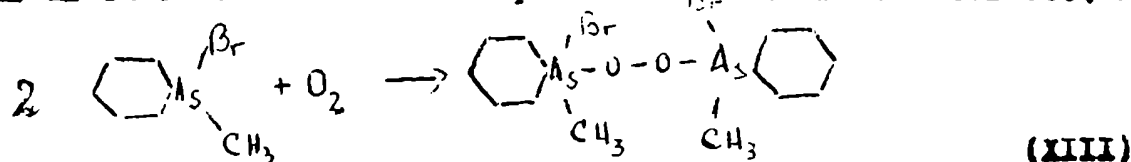


(XI)

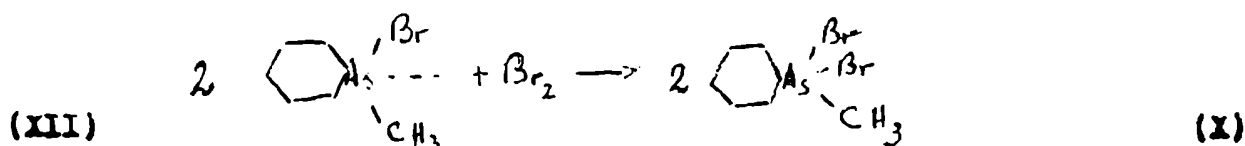
El complejo (XI) se desdoblaría en la solución poniéndose en equilibrio con el bromo metil arsepidilo (XII), radical que poseería un As tetravalente y que sería el causante de la coloración rojo amarillenta .



El aire provoca una decoloración porque su O^2 se combina con el radical al cual transforma en el peróxido insoluble e incoloro. (XIII)



Finalmente la adición de la cantidad exacta de Br^2 produce también una decoloración porque satura completamente el As del Br metil arsepidilo (XII) dando origen al dibromuro de metil arsepidina. (X)



Estos trabajos sobre la bromuración de la metil arsepidina y sobre ~~y sobre~~ la descomposición por el calor de los bromuros correspondientes fueron repetidos y confirmados por otros investigadores.

En el capítulo sobre radicales libres de la "Química de los compuestos del Carbono" de Richter y Anschutz; en el tomo 14 del "Traité de Chimie Organique" de Grignard y en el Beilstein se los encuentra descritos.

La actitud que presenta el As de pasar de trivalente a penta-valente y reciprocamente tiene particular aplicación en las arsinas

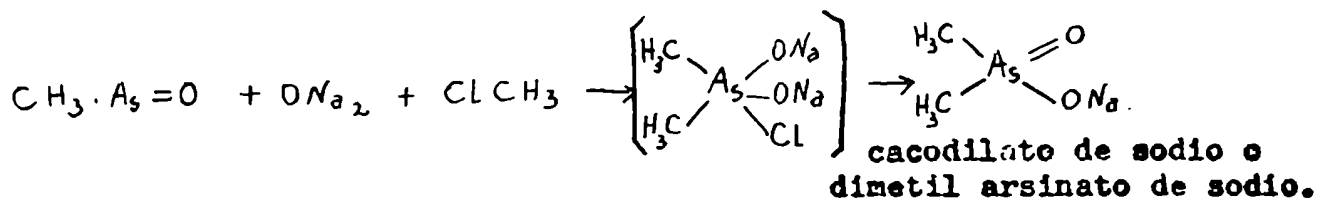
resultantes de la acción, entre otros, del SO₂ y del hipofosfito de Na en medio ácido sobre los ácidos alquil y aril arsónicos. Así el ácido metil arsónico conduce por acción del SO₂ a los óxidos de arsina.



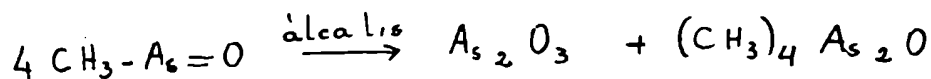
ácido metil arsónico

óxido de metil arsina.

Estos óxidos son importantes porque de ellos se pueden pasar a los ácidos arsénicos por acción de un álcali y de un compuesto halogenado como ocurre en la siguiente reacción.

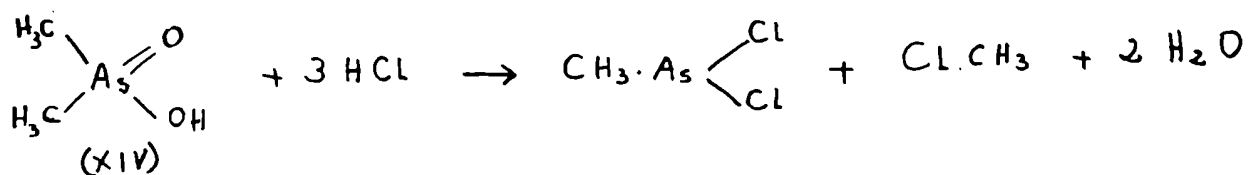


También del óxido de metil arsina, Bunsen llegó al óxido de cacodilo puro.

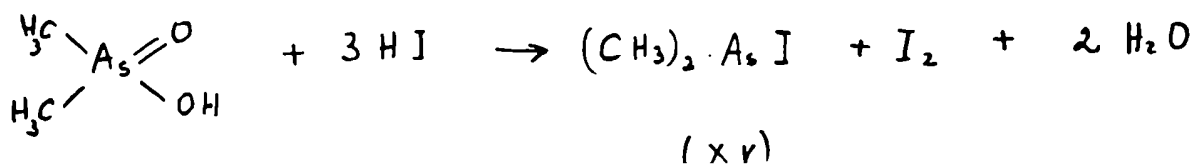


El ácido cacodílico o dimetil arsénico presenta una serie de reacciones que muestran la reactividad del grupo arsénico. (XIV)

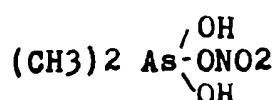
a) La acción del ácido clorhídrico lo transforma primeramente en un monocloruro del ácido dimetil orto arsénico y luego en el dicloruro de la metil arsina de acuerdo a la siguiente reacción :



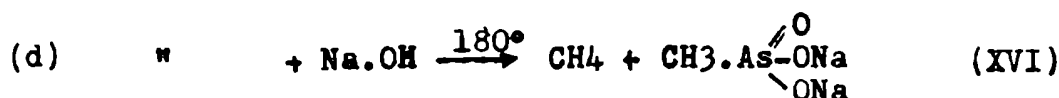
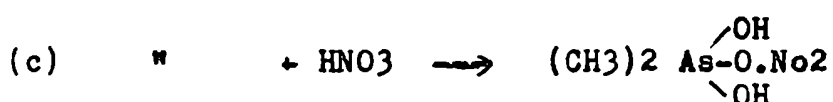
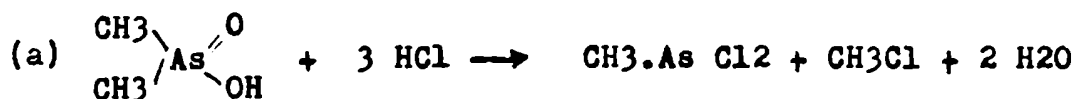
b) La acción del HI lo reduce transformándolo en el yoduro de dimetilarsina. (XV)



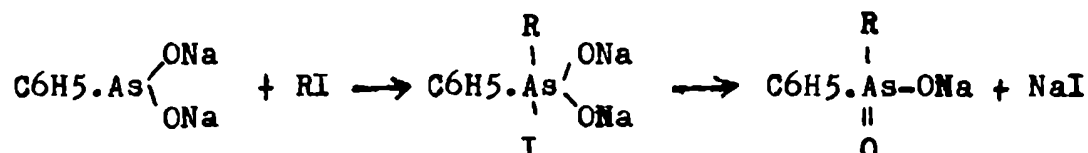
c) Con NO_3H da el siguiente compuesto



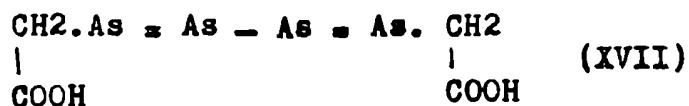
d) La acción del OH.Na a 180° descompone el dimetil arsinato de sodio en metano y metil arsonato de sodio. (XVI) En resumen, la serie de reacciones citadas a, b, c, y d, son las siguientes:



Por el mismo proceso Bertheim obtuvo del óxido de fenil-arsina, ácidos fenil aril ò alquil arsínicos. (17) Este autor logró hacer reaccionar los ioduros de alquilo sobre la sal sódica de ácidos aril arseniosos de acuerdo a la siguiente reacción :



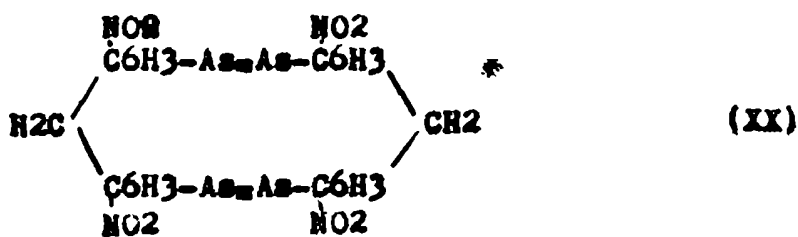
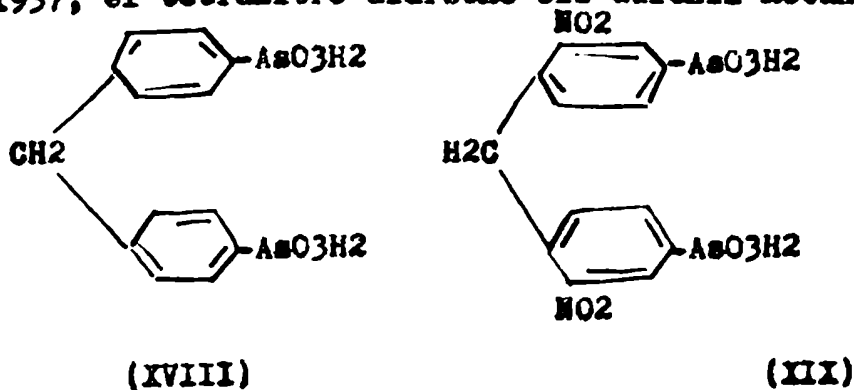
La introducción del As en las combinaciones orgánicas se apoya también en las propiedad que presenta de unirse como el carbono formando cadenas lineales como ocurre en el ácido tetrarseno acético (XVII)



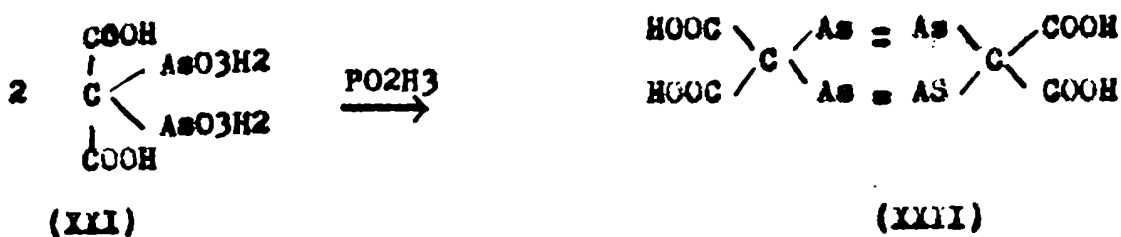
Acido tetrarseno acético que describimos en la parte experi-
-mental .

La preparación de sustancias que contienen grandes ciclos ar-
-senicales ha sido iniciada con éxito por los colaboradores de la escue-
-la de Zappi (*), así, Salellas⁽¹⁷⁾ aplicando la reacción de Bart al diam-
-no difenil metano obtuvo el ácido diarsónico correspondiente, ácido
p p'-diarson ditan (XVIII) y derivados: p p'-diarson o o'ditan (XIX).

Por reducción del dinitroderivado (XIX) logró preparar en
1937, el tetranitro diarseno bis difenil metano (XX).

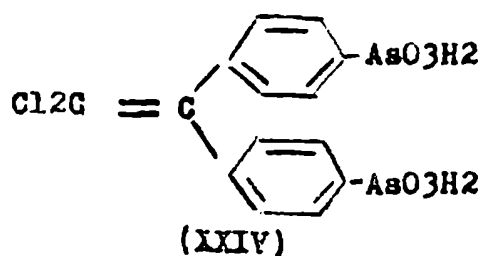
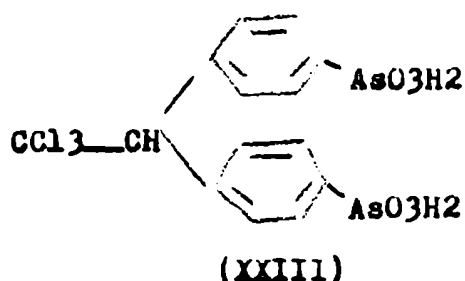


Otro colaborador de la misma escuela, Márquez obtuvo en 1939
el ácido diarsón malónico, (XXI) cuya reducción mediante el ácido hipo-
-fosforoso da origen al ácido tetrarseno bis malónico (XXII).

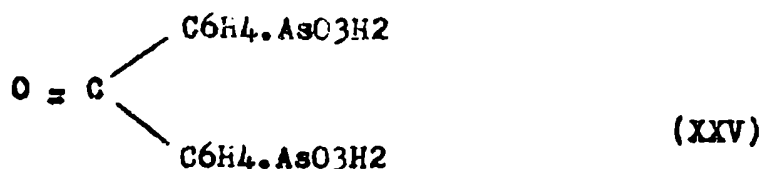


(*) Tratado de Química Orgánica. Prof. Dr. Enrique V. Zappi, II t. P. 834.
VI t. p. 1651 y sigts; IV t. p. 415 y sigts.

A.M. Orlando, * obtiene en el año 1950 las siguientes nuevas especies químicas : el 1,1,1 tricloro 2,2 bis (para arsono fenil)etano. (XXIII) y el 1,1 dicloro 2,2 bis (para amino) etileno. (XXIV).



Por oxidación con CrO₃ en medio acético la (XXIV) da origen al ácido p,p'benzofenona diarsínico . (XXV).



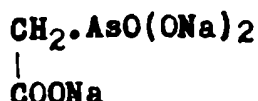
El desarrollo de la química de los compuestos arsenicales fué la piedra fundamental de la quimioterapia. No todos los arsenicales son curativos , muchos son inactivos en tanto que otros como el cloruro de fenarsazina(es uno de los más poderosos agresivos rompemáscaras) constituyen potentes gases de guerra.

Los últimos productos citados (XXIII) y (XXIV) por su parentesco con el p,p'dicloro difenil tricloro etano de alto valor insecticida, permiten prever la posibilidad de una acción acaricida por efecto de los grupos arsénicos. Estas consideraciones nos demuestran que el estudio de los órgano-arsenicales y las relaciones entre la estructura química y las propiedades fisiológicas debe continuarse.

(*) Orlando M.A., "Contribución al estudio de algunos derivados arsenicales del 1,1 tricloro 2,2 difenil etano . Tesis Fac de Quim. y Far. La Plata 1950.

Aplicaciones conocidas de algunos de los arsenicales cuya preparación se detalla en la Parte Experimental.

ARSON ACETATO DE SODIO.(Aricil). (**)
I.G.Farben



Propiedades: Polvo salino blanco; soluble en el agua con reacción an-fótera . En el comercio se encuentra dentro de ampollas en solución acuosa al 1%.(0,00364 g. de As en c/cc.)

Identificación : Las soluciones dan con Cl₂Ca, un precipitado blanco de arsón acetato de Ca, que desaparece añadiendo algo de ClH. Si se mineraliza el comp. con sulfo-nitrica , se identifica con SNa₂-> S5As₂ , o con mixtura magnesiana.

Usos: Se usa en veterinaria , en toda clase de estados de debilidad y de atonía; consecuencias de esfuerzos excesivos; enflaquecimiento de origen nervioso ; trastornos del metabolismo consecuencia a la glosopeda del ganado mular y vacuno; anorexia, etc. Para animales pequeños se usa la concentración I(1%); para animales grandes, la concentración II(5%).

(**) Hager. Tratado de Farmacia Práctica. t.I pág. 686.

C A P I T U L O I I .

Objeto del presente trabajo .

Parte teórica.

Estudio del método de arsenación de G. Meyer.

Estudio de la estabilidad de los ácidos arsónicos.

Parte experimental: Estudio y obtención de los compuestos arsenicales

- a) Estudio de los métodos analíticos para determinar arsénico en los ácidos arsón carboxílicos alifáticos
- b) Obtención de los compuestos arsenicales , señalados en la literatura química , aún no verificados a través de otros trabajos.

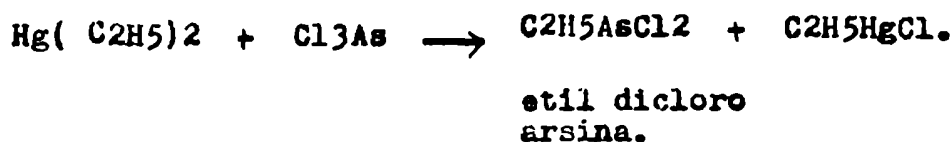
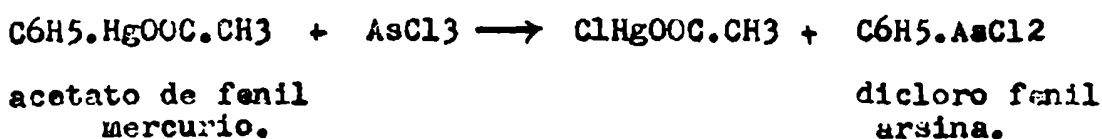
- 1º) Acido arsón acético.
- 2º) Acido arseno acético.
- 3º) Acido tetra arseno acético.
- 4º) Acido dicloro arsín acético.
- 5º) Acida dibromo arsín acético.
- 6º) Acido diarsón malónico.

c) PREPARACION DE NUEVOS ARSENICALES .

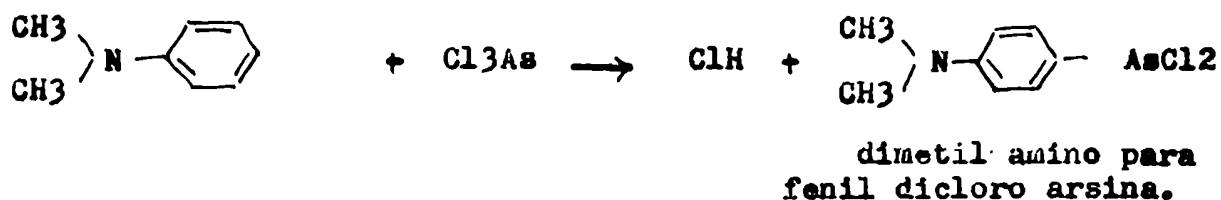
- 1º) Acido α arsón acetil acético.
- 2º) Acido trifenil metil arsónico

MÉTODOS DE ARSENICACION.

Entre los muchos métodos de obtención de compuestos arsenicales el empleo de cloruro de arsénico (La Coste y Michaelis) y mejor en presencia de cloruro de aluminio en una reacción de Friedel Y Craft, es de importancia para la obtención de las arsinas . Michaelis obtiene arsinas halogenadas a partir de los derivados mercuriales que los hace reaccionar con tricloruro de arsénico de acuerdo al siguiente tipo de reacción de carácter general :



El cloruro de arsénico reacciona con los hidrógenos móviles como ocurre en la dimetil anilina :



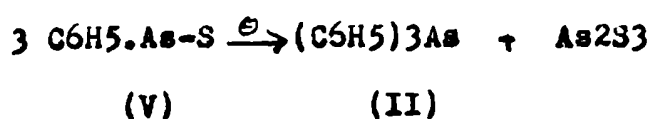
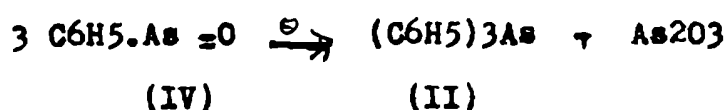
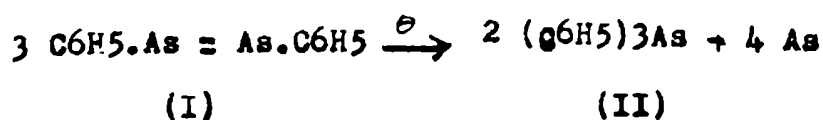
Para reaccionar sobre los hidrocarburos aromáticos, el cloruro de arsénico debe actuar en presencia de cloruro de aluminio, en el caso del benceno se obtiene una mezcla de dicloro fenil arsina , monocloro difenil arsina y trifenil arsina .

El reactivo de Grignard reacciona fácilmente con el tricloruro de arsénico originando las mono, di y tri aril arsinas .

Las arsinas aromáticas son estables, en particular las terciarias, así por acción del calor el arsino benceno (I) se descompone en trifenil arsina (II).

También los óxidos y sulfuros de arsinas primarias experimentan igual descomposición, tanto el óxido de fenil arsina como el sulfuro (IV) de fenil arsina originan por el calor trifenil arsina (II).

Las sales de arsonio por destilación sobre potasa pueden originar arsinas terciarias.



Entre los compuestos orgánicos arsenicales los ácidos alquil y aril arsónicos son los más importantes pues de ellos derivan fácilmente los otros compuestos. Su preparación es sencilla. El método que primeramente se empleó es el dado por Béchamp (1863) que consiste en la reacción del ácido arsénico 80-85% de concentración sobre la anilina; también aplicable al fenol y derivados. La introducción del grupo arsónico es similar a la conocida preparación del ácido sulfanílico que ocurre a 185°C.

El rendimiento en esta reacción de Béchamp es de alrededor del 25%. En un solo caso, en la obtención del ac. 2-4-dihidroxifenil arsónico, se alcanza el 62% de rendimiento (17), en otros es solo de 1% como ocurre con el ac. 2-hidroxi-3 metil fenil arsónico (18), o del 3% en el caso del orto-hidroxi fenil arsónico a partir del fenol

aunque normalmente se obtiene el p-hidroxifenil arsónico con un rendimiento del 33% (19).

Son los métodos de Bart y el de Meyer los más empleados para obtener compuestos arsónicos .

En 1910, Bart (19) patentó un método muy eficiente para prepararlos que consiste en diazoar aril aminas y tratar el diazo resultante con arsenito de sodio en solución alcalina o neutra ; de esta manera se sustituye el diazo grupo por el radical arsónico .

El empleo de catalizadores ; sales de cobre, plata, níquel o cobalto permite que la reacción ocurra a bajas temperaturas y evitan la formación de subproductos .

Scheller modificó tanto la reacción de Bart que este método es a menudo referido como "la reacción de Scheller " que consiste en diazoar las aminas primarias disueltas en metanol o ácido acético glacial en presencia de cloruro de arsónico y una traza de cloruro cuproso.

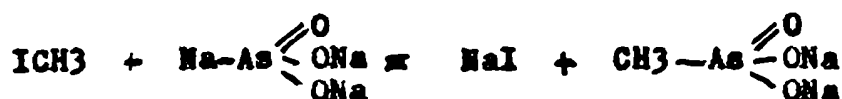
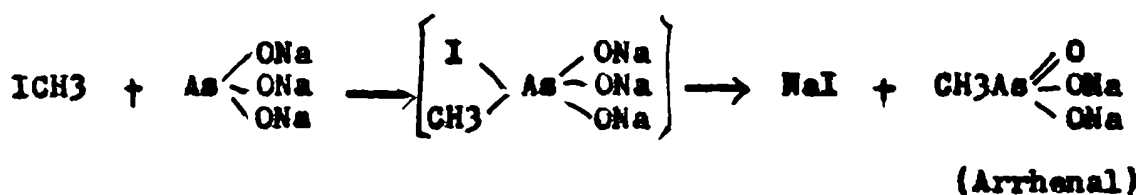
En serie grasa se emplea para obtener ácidos arsónicos la reacción de G. Meyer descubierta en el año 1883 y aplicada a los compuestos aromáticos luego de los trabajos de Rosenmund (22) desde 1921 .

Se fundamenta en la reacción que ocurre entre un derivado halogenado y arsenitos alcalinos . El método original fué ligeramente modificado (23) , así se demostró más conveniente el empleo de los cloruros o bromuros en lugar de los ioduros alquílicos (24).

CONSIDERACIONES SOBRE EL METODO DE MEYER. (21)

Mediante la reacción del ioduro de metilo con un exceso de solución alcalina de anhídrido arsenioso G. Meyer obtuvo el metil - arseniato de sodio o arrhenal .

Se dan dos interpretaciones a esta reacción, que las siguientes ecuaciones describen:



El procedimiento de G. Meyer ha sido generalizado y se emplea para obtener fácil y económicamente numerosos arsenicales alifáticos .

En cada caso debe regularse la temperatura más apropiada y la concentración del álcali ; así en la preparación del ácido alfa arsón propiónico las soluciones son enfriadas y mezcladas a 0° C, luego se mantiene a temperatura ambiente durante 24 horas en que prácticamente la reacción ha concluido, rendimiento 90%, (5) . En la obtención del ácido beta arsón propiónico el rend. es del 56%.

En el caso del ácido etil arsónico y similares, se agrega el bromuro de alquilo sobre la solución recientemente preparada de arsenito de sodio,; la reacción se realiza sin ninguna refrigeración y por ser exotérmica ocurre alrededor de los 80° en el caso del bromuro de etilo , rend. 90% .

El curso de la reacción de Meyer puede seguirse iodométricamente.

En la preparación de los ácidos alquil diarsónicos ocurren desviaciones en la reacción principal que hemos señalado en página 3. Principalmente son reacciones de hidrólisis favorecidas por el medio alcalino en que se desarrollan.

En el estudio del arsanilato de sodio , Schmitz comprobó que se escinde dando origen a sales del ácido arsénico y demostró que la rapidez de esta reacción de descomposición crece cuando la cantidad de hidróxido de sodio varía de cero a 0,8 mol por molécula de derivado arsenical . Un mayor aumento de álcali hace disminuir esa velocidad y la anula cuando la concentración del álcali es de dos moléculas .

En la parte experimental que hemos realizado hallamos hechos análogos , así el rendimiento en la preparación del ácido arsónico acético se halla influenciado por la concentración del arsenito de sodio . En la preparación del ácido diarsónico malónico, el rendimiento está influenciado por la alcalinidad, alcanza un máximo cuando se emplea 9 moles de OH.K . Además se constata evidente diversidad en lo que a los productos secundarios de la reacción se refiere, con el empleo de 7 a 9 moles de OH.K y la que resulta de utilizar 10 o más moles.

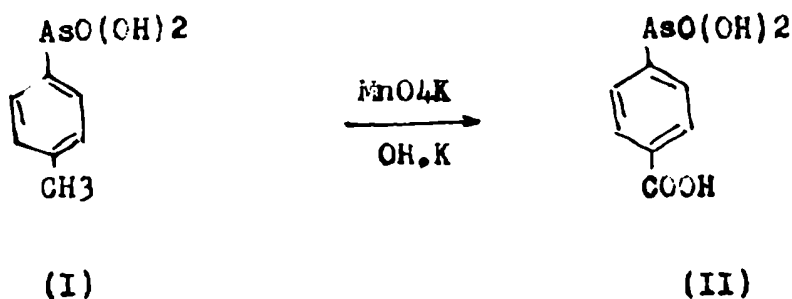
Estos hechos, así como el que no se logren ácidos diarsónicos en los que ambos grupos arsínicos se encuentren sobre un mismo carbono con la única excepción del ácido diarsón-malónico, conducen a la necesidad de estudiar la estabilidad del grupo arsínico.

Consideraciones sobre la estabilidad de los ácidos arsínicos .

Existe un trabajo experimental suficientemente amplio para dejar establecido que :

- 1° - Los ácidos alquil-mono-arsínicos son productos estables.
 - 2° - Los ácidos aril-arsínicos, cuyo grupo arsínico se halle en cadena lateral como ocurre con el ácido bencil-arsínico (funde a 167° sin experimentar descomposición), son también estables.
 - 3° - Los ácidos aril-arsínicos en los que el grupo $-AsO(OH)_2$ reemplaza un hidrógeno nuclear, son estables por lo general. Así el ácido fenil-arsínico $C_6H_5.AsO(OH)_2$ es estable hasta 158° en que pierde un mol de H_2O y se transforma en anhídrido , $C_6H_5.AsO_2$. Lo mismo ocurre con el ácido 2-metil-fenil-arsínico que funde a 160°; pero que mantenido a esta temperatura pierde gradualmente 1 mol de H_2O y se transforma en el anhídrido; en tanto que el ácido 3-metil-fenil-arsínico funde sin alteración a 150° y se transforma en anhídrido $(H_3C.C_6H_4.AsO_2$ a 220°- 230°. El 4-metil-fenil-arsínico, pierde 1 mol de H_2O intramolecularmente a 105° y se transforma en el anhídrido, el que calentado se oscurece hacia los 300° sin fundir.
- Este ácido (I) tratado por KNO_3 en medio alcalino se oxida a ácido
-

4-carboxi-fenil-arsínico (II).

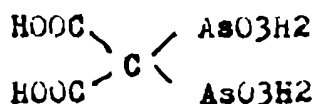


De igual manera son estables los nitroderivados de ácidos arsínicos arílicos.

Los ácidos amino-arsínicos aromáticos también son estables. Presentan reacciones de interés por su grupo -NH_2 , pues puede diazotarse, acilarse, alquilarse por los métodos comunes, etc...

El ácido 4-amino-fenil-arsínico obtenido por Béchamp, por calentamiento del arseniato de anilina a $190^\circ\text{-}200^\circ$, es sumamente estable. Sólo por calentamiento en solución acuosa bajo presión o por fusión con álcalis se descompone.

- 4°- Los ácidos alquil-diarsonicos son menos estables.
- 5°- Los ácidos arson-monocarboxílicos son menos estables que los del grupo anterior.
- 6°- Los ácidos, alquil-diarsonicos y los diarson-monocarboxílicos con los grupos arsonicos en un mismo carbono no se han aislado. Algunos por su inestabilidad y otros por-que la reacción no se realiza en el sentido de su formación.
- 7°- Sólo se cita en la literatura química un ejemplo de un ácido diarsónico con los grupos arsonicos en un mismo carbono: el ácido diarsónico-malónico.



Entre este conjunto de ácidos arsónicos así clasificados , destacaremos las propiedades de estabilidad de algunos, los más representativos de estos 7 grupos.

El ácido dimetil-arsínico , $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$, es el más característico entre los ácidos alquil-arsínicos . Funde a 200° , descomponiéndose parcialmente (28) , sin embargo es tan estable que no se descompone por acción de HNO_3 fumante, KNO_3 , agua regia aún en caliente (29) .

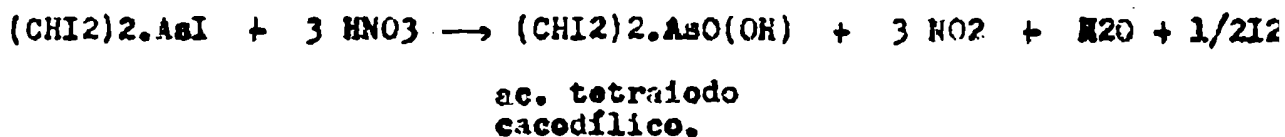
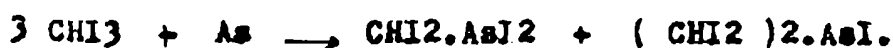
El ácido metil-arsónico , $\text{CH}_3\text{-AsO}(\text{OH})_2$, funde a 162° (ver pág. 3) . Presenta sales muy estables. La sal disódica , $\text{CH}_3\text{-AsO}(\text{ONa})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se empleó en medicina con el nombre de Arrhen. El metil-arsinato de hierro (CH_3AsO_3) $_2\text{Fe}$, (arsinad. o Ferronal) es estable , aún cuando su solución acuosa se calienta a ebullición.

Estabilidad semejante presentan otros ácidos alquil y ar arsónicos .

Cuando en la molécula se hallan presentes otros grupos funcionales el compuesto es más fácilmente alterable :

El ácido di-iodo metil-arsónico que se obtiene calentando a baño maría durante varias horas , HC_2I_3 yodoformo , en benceno o tolueno con arsénico amorfo .

El producto, masa cristalina en un medio oleoso , que resulta al separar el solvente, se oxida con HNO_3 en frío, y el líquido, filtrado y concentrado a 40° contiene el ac. di-iodo-metil-arsónico $\text{CHI}_2\text{As} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$. Del residuo pueden obtenerse nuevas cantidades. Se interpreta que la reacción de formación ocurre a través de los siguientes pasos :



El ácido di-iodo-metil-arsínico cristaliza con 1 mol de H₂O en tablas de color amarillo, eflorescentes.

Es estable al calentarlo con HNO₃ a ebullición; libera iodo, y el arsénico que se origina en la descomposición, se oxida a AsO₄H₃.

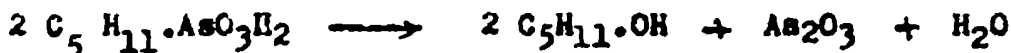
También con álcali en ebullición se descompone de acuerdo a la siguiente ecuación:



(30)

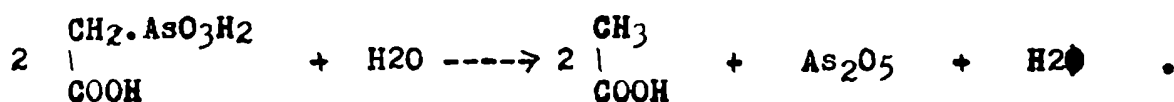
Los ácidos etil-arsónicos (P.F. 99^a), propil arsónica (P.F. 132.5^a), n.butil arsónico (P.F. 160^aC), isoamil arsónico C₅H₁₁.As O(OH)₂ (P.F. 194^a), son estables así como los restantes ácidos arsónicos, *isoómeros y homólogos*.

El isoamilarsónico calentado 4 horas a 255^aC se descompone de acuerdo a la siguiente ecuación:



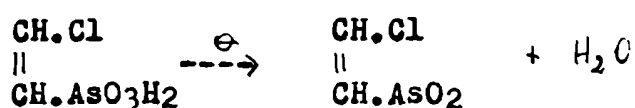
La Coste (29) oxidó el ac. etilarsónico con el intento de obtener ac. glicilarsónico (arsonacético), para ello empleó permanganato de

potasio en medio alcalino, obteniendo como producto resultante de la reacción, ácido arsénico y ac. acético ; o sea los mismos productos que se originan al calentar en medio acuoso , el ácido arsón-acético. (10).



El As_2O_5 se separa del medio posiblemente bajo la forma de algún hidrato.(31).

El ácido clorovinil-arsínico (P.F. $130^\circ \text{C}.$) al ser calentado pierde una molécula de agua intramolecular y origina un anhídrido, polvo blanco, higroscópico que se descompone violentamente a los 240° . (32)



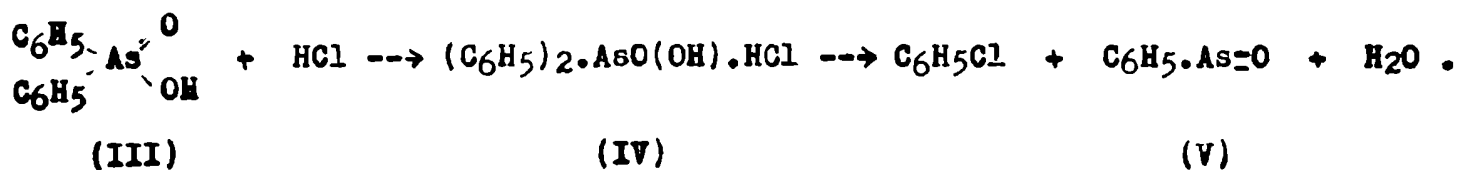
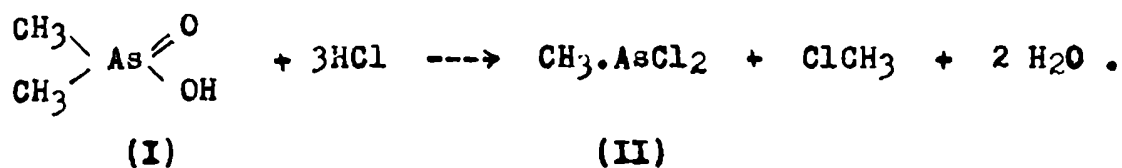
Estabilidad frente a los ácidos minerales.

Los ácidos arsínicos alquílicos son, en general, estables frente al ácido nítrico , como ocurre con el ac. dimetil-arsínico El ac. metil-arsónico puede obtenerse oxidando metil-arsina con NO_3H (23,b) . El etil-arsónico también se obtiene oxidando con NO_3H , la etil-dicloro-arsina . Queda demostrada así la estabilidad de estos ácidos frente al nítrico (33).

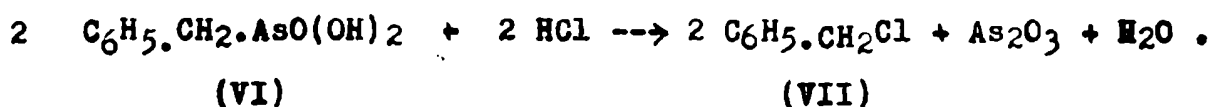
Los ácidos arsínicos aromáticos por acción del NO_3H se nitrifican en el núcleo (34) .

Tanto los ácidos sulfúrico como clorhídrico descomponen fácilmente a los ácidos arsónicos .

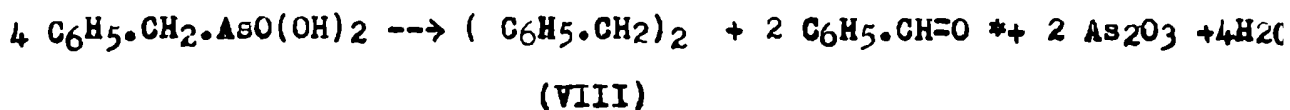
El ac. dimetil-arsínico(I) se transforma en dicloro-metil-arsina;(II); el difenil-arsínico (III), primeramente da una combinación con el ClH (IV), la que por acción del calor se transforma en óxido de fenil-arsina (V)(35)



El ácido bencil-arsínico (VI) por acción del ClH concentrado se descompone en cloruro de bencilo (VII) y anhídrido arsenioso:

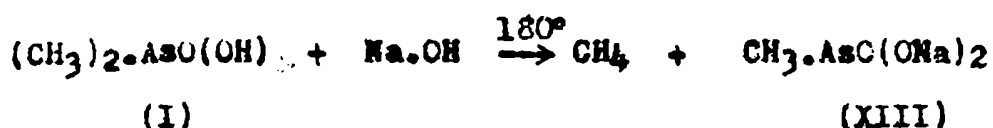


En tanto que al descomponerse con ácido sulfúrico origina dibencilo (VIII), benzaldehido y ácido arsenioso.



Estabilidad frente a los Alcalis.

Los ácidos arsónicos reaccionan frente a los alcalis dando las sales correspondientes. En caliente pueden experimentar descomposiciones ; así el ácido sacodílico (I) (P.F. 200°) , se descompone en metano y metil arseniato de sodio.(XIII).



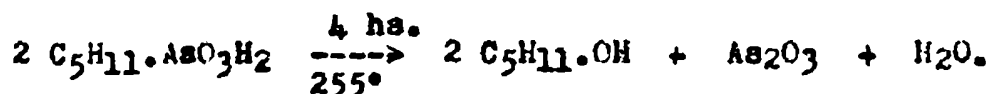
Los alcalis escinden al arseniato de sodio en anilina y arseniato de sodio, pero esta reacción está supeditada a la concentración alcalina según hemos visto (pág. 18).

Consideraciones finales.

Todo lo cual lleva a la conclusión de que en la reacción de Meyer la alcalinidad puede variarse buscando los mejores rendimientos y.

- 1°- Los ácidos arsónicos alifáticos no son mayormente alterados por la alcalinidad del medio.
- 2°- El rendimiento de la reacción está influenciado por la concentración alcalina a consecuencia de reacciones secundarias de hidrólisis e descomposición del derivado halogenado que se emplea como producto reaccionante, como ocurre en el caso del dibromo malonato de etilo según veremos en la parte experimental.

- 3°- Al acidificar con HCl o SO_4H_2 para obtener libre el ac. arsénico , éste puede descomponerse ante un exceso de ácido.
- 4°- La temperatura puede descomponer las soluciones de los ácidos arsénicos ; algunos casos requieren temperatura elevada.



En otros casos la descomposición tiene lugar a bajas temperaturas , como en el caso del ácido arsénico acético que ocurre a 40°C . según veremos también en la parte experimental.

Este estudio del comportamiento de los ácidos arsénicos ha fundamentado nuestra labor experimental .

MÉTODOS ANALÍTICOS ESTUDIADOS

La caracterización del arsénico y su dosaje cuantitativo, es tema que ha sido ampliamente estudiado, destacándose entre los métodos que la bibliografía señala, los siguientes como los más precisos:

BOUGAULT: Requiere, como casi todas las técnicas de análisis, la mineralización previa de la sustancia orgánica. (Mezcla sulfonítrica, mezcla fundente-oxidante, etc.)

El reactivo empleado es el ácido hipofosforoso: (20 g. de $\text{PO}_2\text{HNa}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 20 cc. H_2O dest. + 200 cc. ClH $d=1,18$).

El $\text{AsO}_4^{\equiv} \rightarrow \text{As}^{\circ}$

RETENDORF: $\text{AsO}_3^{\ddot{}} + \text{ClH conc.} + \text{Cl}_2\text{Sn} \rightarrow \text{Cl}_4\text{Sn} + \text{As}^{\circ}$ negro

REINSCH: Lámina de Cu pulido (rojo) + arsenito + ClH \rightarrow gris.

SH₂: Arsenito + $\text{SH}_2 + \text{ClH}$ \rightarrow S_3As_2 sol. en NH_3 y $\text{S}(\text{NH}_4)_2$.

Arseniato + " + ClH débil, frío. \rightarrow $\text{AsO}_3^{\ddot{}} + \text{S}^{\circ} + \text{H}_2\text{O}$. (turbidez

" + " + " fuerte " \rightarrow S_5As_2

$2 \text{AsO}_4\text{H}_3 + " + " \text{conc. y cal.} \rightarrow \text{S}_3\text{As}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$.

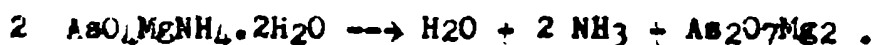
ARSENIATO AMÓNICO MAGNÉSICO: ($\text{AsO}_4\text{NH}_4 \cdot \text{Mg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.)

Sirve para dosar arseniatos. Reactivo: mixtura magnésiana ($\text{Cl}_2\text{Mg} \cdot \text{ClNH}_4/\text{NH}_3$).

Los arsenitos en medio amoniacal no precipitan.

Una vez efectuada la reacción se deja el pp. 12 horas. Se filtra. El precipitado se lava con una mezcla de 3 partes de agua y 1 de amoníaco

hasta que el NO_3Ag no de más pp. con el líquido del lavado, neutralizado y acidulado con NO_3H . Se deseca a 110° y se separa el pp. Se humedece el filtro con solución de NO_3NH_4 . Se deseca e incinera en cápsula de Pt o crisol de porcelana tarado. A las cenizas se le agrega el pp. y se calcina calentando gradualmente al rojo en mechero Bunsen. Primeramente durante dos horas calentar en baño de arena (130°). Se pesa en frío.

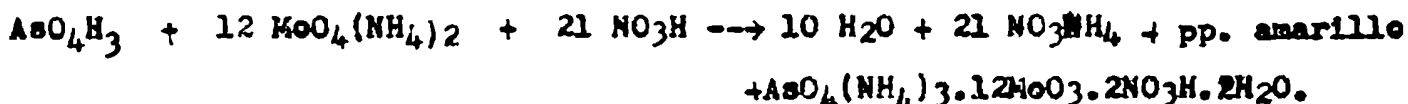


El peso hallado de piroarseniato, multiplicado por 0,48275, nos da el peso del As.

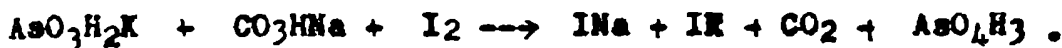
En lugar de transformar el pp. de arseniato amónico magnésico en piroarseniato, se pesa como tal recogiendo el arseniato en un filtro tarado y se deseca a una temp. que no pase de 100° . Se pesa en frío hasta constancia de peso.

Peso del arseniato I	0,39399	=	Peso de As.
" " I	0,52007	=	" As_2O_3 .

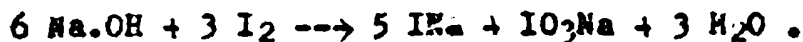
ARSENIO MOLIBDATO DE AMONIO:



IODIMETRIA: Reactivo: I_2 valora reductores.



Se debe cuidar el PH, 5-9; Si la solución fuese muy alcalina, el álcali reaccionaría con el yodo dando hipoyodito.



Si el PH fuese muy bajo se cationizaría el As.

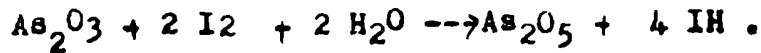
Se neutraliza la solución, si es ácida con CO_3Na_2 , si es alcalina con ClH . A la solución neutra (10 cc. p.e.) se agregan 20 cc. de 60-

CO_3MNa 10% . Indicador , engrudo de almidón recién preparado.

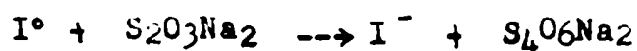
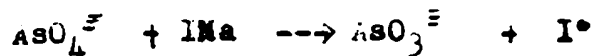
Se deja caer gota a gota , la solución N/10 de I_2 hasta que una gota más colorese la soluc. en azul.

Cálculos: Se multiplican el N° de cc. gastados de iodo X 0,00495.

se tendrá así la cantidad de As_2O_3 en 1000 cc. de soluc.



IODOMETRIA: Reactivo: $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Valora oxidantes,

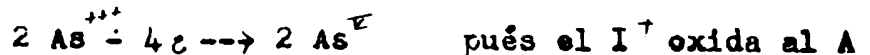
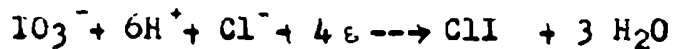


Requiere medio ácido fuerte , pero en estas condiciones el I^{\ominus} es oxidado por el aire dando valores erróneos . Debe trabajarse en atmósfera de CO_2 o titular empleando erlenmeyer y no vaso de precipitados.

IODATIMETRIA: $2 \text{Cl}_3\text{As} + 6 \text{ClH} + \text{IO}_3^- \rightarrow 2 \text{Cl}_5\text{As} + \text{ClI} + 3 \text{H}_2\text{O} .$

En vaso con tapón esmerilado se pone As^{+++} en medio ClH d-1,19 + Cl_4C . Se agrega el iodato gota a gota y agitando . Como el medio es ácido fuerte , y el almidón un colóide, precipitaría.

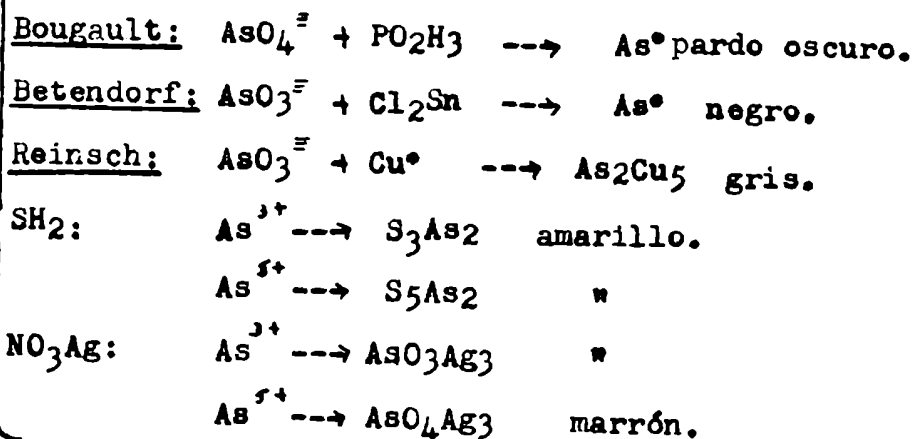
Se usa como indicador , S_2C o Cl_4C . Al agregar las primeras gotas de IO_3^- se forma I:



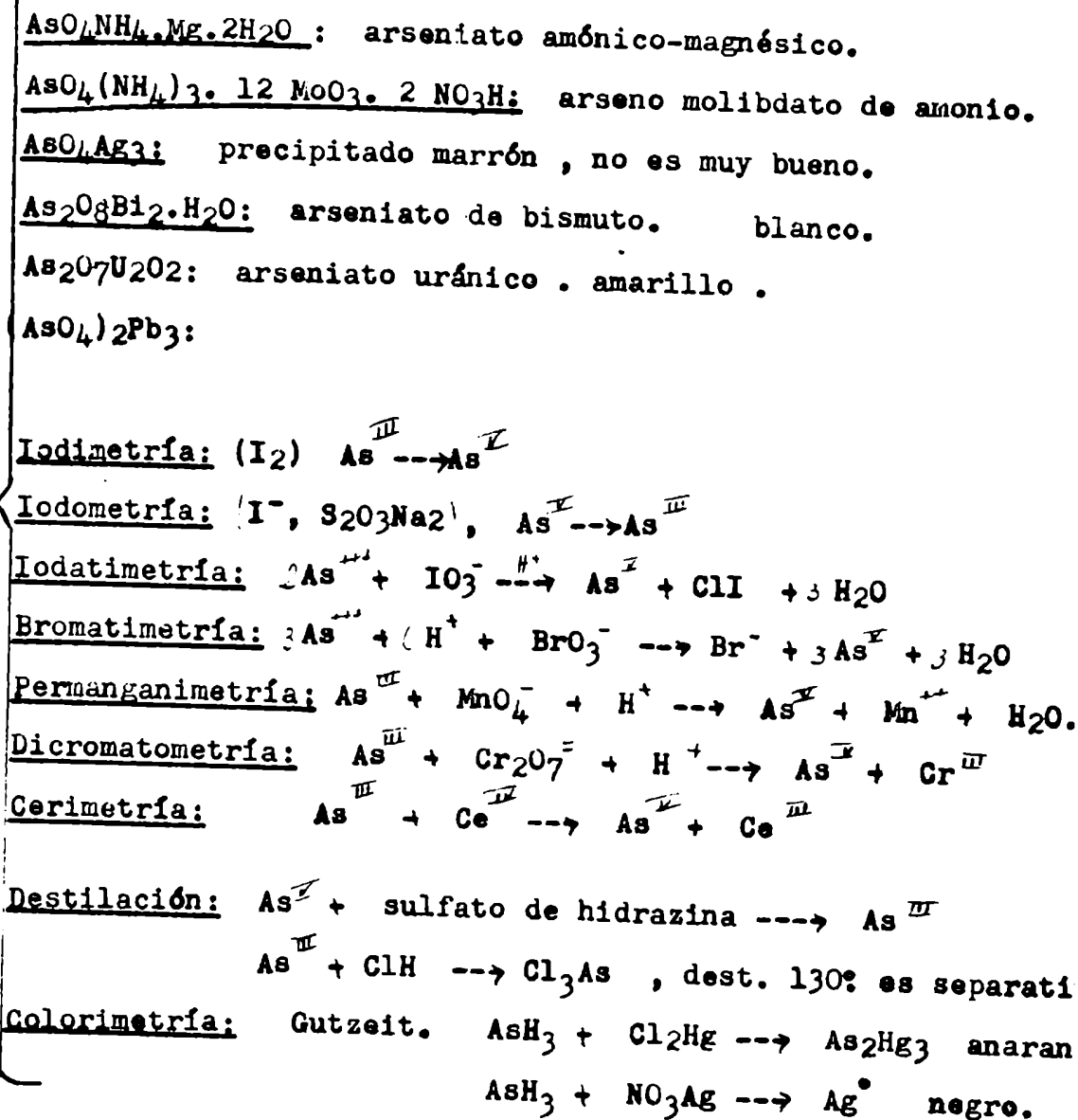
dando I: El color azul pasa al Cl_4C . Cuando el iodato oxidó todo el As^{III} oxida recién al I^{\ominus} , $\text{I}^{\ominus} - 1e \rightarrow \text{I}^{\text{I}}$ y desaparece el color es el final de la reacción.

DETERMINACION DEL ARSENICO.

Cualitativos



Cuantitativos.



Numerosos métodos consigna la bibliografía para determinar arsénico en compuestos orgánicos. En todos ellos la materia orgánica es destruida por oxidantes, eliminado el exceso del mismo, y valorado el arsénico al estado de arseniato, arsenito o catión arsénico, según el método preliminar usado.

La valoración del As en el atoxil, cacodilato, y 606, se hace calentando la sustancia con SO_4H_2 concentrado hasta que cese el desprendimiento de SO_2 ; el As al estado de sulfato se dosa por cualquier método analítico. (*)

Durante la guerra 1914-1918, en que empleaban con fines bélicos, Cl_3As , $\text{Cl}_2\text{As.C}_6\text{H}_5$, $\text{ClAsH.C}_6\text{H}_5$ y $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$, Fleury (**) dió un método iodométrico para su valoración.

Un dosaje rápido del arsénico consiste en oxidar la materia orgánica por la mezcla sulfonítrica y destruir los vapores nitrosos con sulfato de amonio. Se reduce enseguida por el IH y el compuesto arsenioso se titula con iodo. Los resultados concuerdan con los obtenidos por el método de Carius.

El Salvarsán y similares son destruidos por el ácido sulfúrico y el sulfato de potasio; luego el arsénico es titulado por el método de Keicher y Ruppert:



(*) Gtignard, *Traité de Chimie Organique*. t.14, p.501.
Raizis-Gavron *Organical Arsenical Compounds*. p.514.

(**) Fleury. *Bull. Soc. Chim.* 27- 317- 490- 699, (1920).

MÉTODOS ANALÍTICOS EMPLEADOS.

Del conjunto de métodos que para determinar cuantitativamente, arsénico, hemos estudiado, resultó muy conveniente el que Márquez (25) detalla, pues se logra en 20' una determinación que con el empleo de otras técnicas (As_2O_3 - Hg_2), se requiere casi 3 días de trabajo.

La ventaja del mismo es particularmente importante para establecer el grado de pureza de las sales, sobre las que no es posible aplicar una det. de P.F.

La reacción queda interpretada por la siguiente ecuación:



Posiblemente el ácido arsónico se descompone de manera similar a la que citamos para el ac. arsón acético.

La técnica para efectuar estas determinaciones consiste: Se pesa exactamente 0,1 g. de sustancia. Se coloca en un matraz de cuello largo, se agrega 30 cc. de ClH (150 cc. ClH $d=1,19$, en 1000 cc. de H_2O); se lleva a b.m. en ebullición durante 7 minutos, luego se agrega 5 g. de IK, adaptando una esferilla a modo de tapón y mantiene a b.m. suave durante 5 minutos. La solución adquiere una coloración marrón causada por el iodo liberado. Frecuentemente se observa la formación de un pp. amarillo marrón de ioduro de arsénico. Se enfría a chorro de agua, diluye con agua destilada a un vol. próximo a 400 cc. y valora con solución N/10 de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. Cada cc..... 0,00375 g. de As.

PORCENTAJES DE ARSENICO.

Hallado en un promedio de tres determinaciones para cada una de las siguientes sustancias.

<u>SUSTANCIA</u>	<u>FORMULA</u>	<u>P.M.</u>	<u>As%</u>	
			<u>hallado</u>	<u>calculado</u>
Ac. arsón acético.	$C_2H_5O_5As$	184	40,72	40,76
Arsón acetato de bario.	$C_4H_4O_{10}As_2Ba_3$	773	19,44	19,40
" " " sodio.	$C_2H_2O_5AsNa_3$	250	29,03	30,00
" " " calcio.	$C_4H_4O_{10}As_2Ca_3$	482	31,21	31,12
Diarsón malonato de bario.	$C_3H_2O_{10}As_2Ba_2$	622,6	24,07	24,08
" " " calcio.	$C_3H_2O_{10}As_2Ca_2$	428	35,93	35,04
" " " sodio.	$C_3H_2O_{10}As_2Na_4$	440	34,01	34,00
Acido diarsón malónico.	$C_3H_6O_{10}As_2$	352	43,01	42,61
Arsón acetyl acetato de bario.	$C_8H_8O_{12}As_2Ba_3$	858	17,53	17,48
" " " " calcio.	$C_8H_8O_{12}As_2Ca_3$	566	25,95	26,49
" " " " sodio.	$C_4H_4O_6AsNa_3$	292	25,01	25,68

PARTE EXPERIMENTAL.

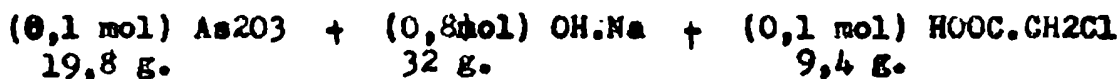
Investigaciones preliminares.

ACIDO ARSON ACETICO.

Para su preparación se repitió la técnica simplificada dada por Márquez (26) cuyo rendimiento es próximo al teórico en relación al ácido monocloro acético empleado.

Si bien en Organic Syntheses se da la técnica para la sal de bario (4) nada se dice acerca de la técnica y rendimiento para obtener el ácido arson acético cuya obtención siguiendo a Palmer (27) es nula o muy pequeña.

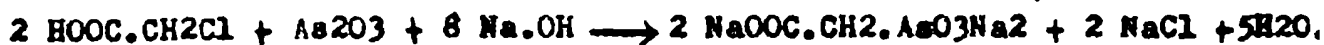
Luego de efectuar diversos ensayos hemos comprobado que las proporciones óptimas para verificar esta reacción son las siguientes:



En 100 cc de H₂O se agregan sucesivamente el álcali, luego el anhídrido arsenioso y por último el ácido monocloro acético.

Se produce una reacción muy exotérmica. Al cabo de unas dos horas la reacción es total; se comprueba efectuando una valoración iodométrica.

Si se utilizan las cantidades teóricas que indica la ecuación estequiométrica, sólo el 80% del As₂O₃ reacciona.

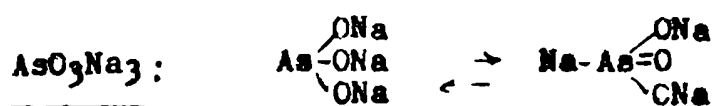


Observando la influencia de la concentración del arsenito de sodio en el porcentaje de la reacción hallamos los siguientes resultados:

Para 1 mol de ácido monocloro acético, si se emplea 1 mol de arsenito de sodio se alcanza el 80% de la reacción; empleando 1,1/2 mol de arsenito, el 92%; y con dos moles de arsenito, se llega al 100%.

Se comprobó también que una alcalinidad acentuada del medio favorece la reacción .

En estudio, la comprobación de determinar si la alcalinidad del medio desplaza la ecuación en equilibrio hacia la derecha.



Recordamos con Zawidzky* , las posibles siguientes estructuras para el AsO_3H_3 .



Una vez efectuada la reacción, se acidifica con ácido acético precipitando el exceso de As_2O_3 y se separa por filtración. El filtrado se vierte sobre una solución de Cl_2Ba caliente. (18 g. de $\text{Cl}_2\text{Ba} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ en 50 cc. de H_2O destilada).

De este modo obtenemos el arsén acetato de Bario, que luego es descompuesto por el ácido sulfúrico dejando el ácido arsén acético libre.

A 135 g. de arsén acetato de bario seco y pulverizado se le agrega la solución de SO_4H_2 (310 cc. de H_2O dest. y 27,3 cc. de SO_4H_2 $d=1,84$; se agita por espacio de 2 horas. Se filtra al día siguiente y se trata el precipitado de sulfato de bario con solución

sulfúrica al 5%; se filtra.

Independientemente se concentran ambos filtrados evaporando al medio ambiente y acelerando por exposición directa al sol.

Se obtiene así cristalizado el ácido arsón acético, bajo forma de hermosos cristales traslúcidos blanquecinos con un rendimiento del 99%; en la primera fracción se obtuvieron 55 g. (86,9%), y en la segunda 9,5 g. (14%).

Palmer (27), nada dice acerca de rendimientos y expresa: "... Aparentemente el arsón grupo es separado cuando se calienta el ácido arsón acético en solución de un ácido mineral".... y agrega: "a menos que se pueda calentar, el aislamiento del ácido se vuelve difícil o imposible"...

* Zawidzky . Ber. t.36, p.1427, (1903).

Propiedades: Cristales blancos, translúcidos, exagonales .P.F. 148° determinado en cristales grandes, 152° cuando el cristalizado es fino . Soluble en agua y soluciones alcalinas . Insoluble en alcohol absoluto, acetato de etilo, ácido acético, cloroformo, ligroína, benceno. Su solubilidad en agua aumenta con la temperatura.

Descomposición: del ácido arsón acético: Calentándolo se descompone en presencia del agua, como indica la siguiente ecuación :



Si la descomposición se efectúa en medio hidroalcohólico se forma éster acético , lo que comprueba la formación de ácido acético como se indica más arriba. La formación de ácido arsénico es importante pues es el fundamento del método para valorar rápidamente el As , cuya interpretación del mecanismo químico , fué estudiada por Márquez(10) y que detallamos en particular en la parte (II) p. 33

ARSON ACETATO DE BARIO.

La técnica de su preparación esta citada en Organic Syntheses (4) y ocurre con muy buen rendimiento, 96%.

Se presenta esta sal de bario como un polvo microcristalino . Con una lente de aumento se observan naclas prismáticas.

Contiene un 13% de agua de cristalización que la pierde si se la deja por un tiempo sobre una superficie porosa. Se la purifica vertiendo el producto seco y pulverizado en agua caliente en la que es muy poco soluble. (0,47 g. a 72°).

Las sales de calcio y de magnesio del ácido arsénico requieren la misma técnica que la sal de bario , pero en medio amoniacal.

ACIDO ARSENO ACETICO.



Reduciendo el ácido arsénico acético o su sal sódica, se obtiene el ácido arseno acético. El reductor empleado es el hipofosfito de sodio. ($\text{NaH}_2\text{PO}_2.\text{H}_2\text{O}$).

Primeramente se prepara una solución de ácido hipofosforoso (10 g. $\text{PO}_2\text{H}_2\text{Na}.\text{H}_2\text{O}$ + 50 cc. H_2O + 7,1 cc. SO_4H_2 d=1,84.)

Esta solución se vierte sobre otra de 4 g. de arsénico acetato de sodio en 25 cc. de H_2O .

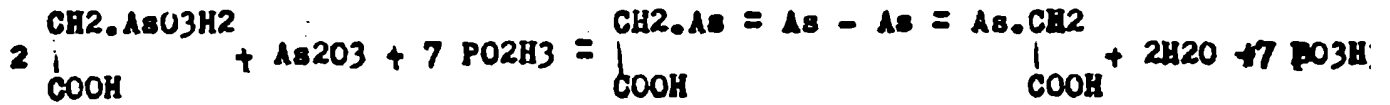
Se deja durante 3 días a la temperatura ambiente . Se forma un precipitado amarillo que se lava con H_2O , se filtra y se seca al vacío sobre sulfúrico.

Son agujas amarillas que se descomponen cerca de los 205° fundiendo alrededor de los 260° . Soluble en soluciones alcalinas y en piridina; insoluble en los disolventes orgánicos comunes. Con agua oxigenada da una solución incolora . Decolora la solución de MnO_4K . Adiciona bromo de una solución de Cl_4C .

Cuando al realizar la preparación del ácido arseno acético empleamos un medio hidroalcohólico y sometemos la solución a la acción de la luz solar, se obtiene un ácido arseno acético muy impurificado con otros polímeros arsenicales, entre ellos el ácido tetraarseno acético, hecho cuya interpretación fué dada per Márquez(1)

Acepta que primeramente se produce una descomposición

parcial del ácido arsón acético, según se explicó al referirnos a éste, y que el As₂O₅ originado, reducido a As₂O₃ por el PO₂H₃ reacciona con el ácido arsón acético no descompuesto dando así el ácido tetraseno acético según lo representa la siguiente ecuación :



As calculado para C ₄ H ₆ O ₄ As ₂55,97%.
" hallado "56,02%.

ACIDO DICLORO ARSIN ACETICO.



Cloruración del ácido arseno acético en medio anhidro.

Los derivados halogenados del ácido arsénico han sido preparados por Márquez (11) . Al repetir la técnica señalada a partir del ácido arseno acético, verificamos la formación del producto que fuera descrito en aquel trabajo.

Una lenta corriente de Cl₂, perfectamente seco se hace pasar sobre 1,5 g. de ácido arseno acético suspendido en 20 cc. de éter anhidro y recientemente destilado.

La reacción es exotérmica y para evitar la descomposición del ácido arsénico y del ácido dicloro arsénico se mantiene la temperatura a 0°C. Se finaliza la operación cuando aún queda una pequeña porción del del ácido arseno acético sin reaccionar, con lo que evitamos obtener productos polihalogenados.

Se mantiene el matracito perfectamente refrigerado y fuera de la humedad ambiente . Luego de 4 o 5 horas decantamos el éter que contiene el ácido dicloro arsénico, se evapora el éter sobre una superficie amplia. Para conservar los cristales que se obtienen, se suspenden en Cl₄C en el cual la dicloroarsina es poco soluble en frío y bastante soluble a temperatura ambiente.

Es necesario aplicar esta técnica para separar el ácido dicloro arsín acético por cuanto este producto se descompone cuando se lo quiere purificar por destilación al vacío, transformándose en una sustancia rojizo-marrón, con intenso desprendimiento de Cl_2 y posiblemente formación de Cl_3As .

Se obtuvo aproximadamente 0,6 g. Rendimiento: 26%.

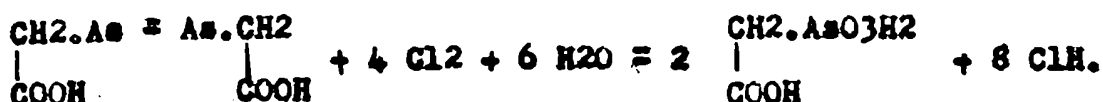
El ácido dicloroarsín acético se presenta bajo la forma de agujas traslúcidas blanquecinas. P.F. 112° (desc.). Desde los 90° se nota la alteración del producto que adquiere una coloración marrón oscura intensificándose paulatinamente.

En medio ambiente desprende vapores irritantes, transformándose en un producto amarillo-anaranjado cuya tonalidad vira al rojo-marrón.

El ácido dicloroarsín acético es de conservación muy difícil. Quedan inalterados durante un cierto tiempo si se mantienen los cristales cubiertos con Cl_4C , fuera del contacto del aire, en recipientes de vidrio oscuro y en frío; o bien en solución etérea en iguales condiciones.

Cloración del ácido arseno acético en presencia de vestigios de agua

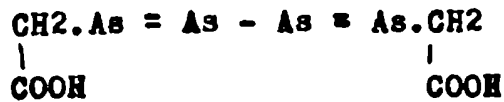
Cuando el ensayo que hemos descrito lo realizamos empleando un exceso de cloro, y sin las precauciones anotadas, se obtiene el ácido arsón acético cuya formación se interpreta de acuerdo a la siguiente reacción :



Un gramo de ácido arseno acético se suspende en 42 g. Cl_4C , se hace pasar una corriente de Cl_2 en exceso hasta que la solución de Cl_4C tome una coloración amarillenta, por efecto del halógeno. Los microcristales de ácido arseno acético cambian su coloración de amarilla en blanca al tiempo que puede observarse la aparición de otro tipo de cristales.

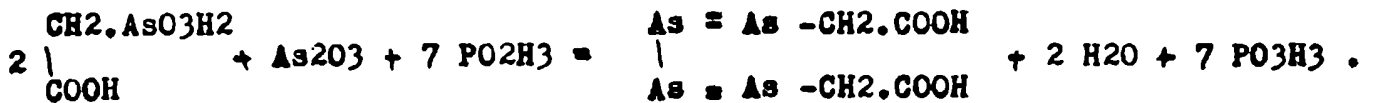
Se separa el exceso de cloro por una ligera calefacción a 40° ; se lavan los cristales con Cl_4C y se dejan en desecador sulfúrico. P.F. 152° , o sea el que corresponde al ácido arsón acético.

ACIDO TETRAARSENO ACETICO.



La reacción que da origen a su formación es la siguiente:

-te :



En 300 cc. de H₂O se agregó sucesivamente 160 g. de Na.OH y 99 g. de As₂O₃ . A la solución resultante se agregó 48 g. de ácido monoclora acético . Cuando la reacción ha concluido , se disuelven en la solución , 150 g de SO₄H₂ d =1,84 y 100 g. de hipofosfito de sodio cristalizado . Debe refrigerarse .

Se filtra para separar la mezcla de As₂O₃ y SO₄H₂ que se ha formado. El filtrado abandonado deja al cabo de 3 a 4 dias el ácido tetraarseno acético que se presenta bajo el aspecto de un polvo rojo brillante . Se lava con H₂O , y seca en desecador al vacío sobre ácido sulfúrico .

Se descompone próximo a los 80 °C. Soluble en soluciones alcalinas y en piridina . Insoluble en los disolventes orgánicos comunes .

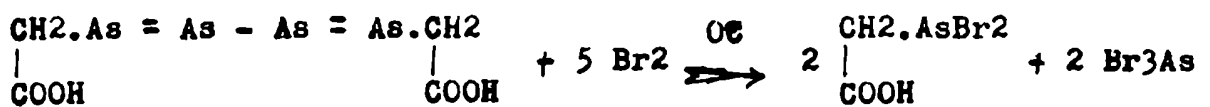
Con agua oxigenada se solubiliza dando una solución incolora . Decolora la solución de MnO₄K en medio alcalino.

Este ácido como el arseno acético, expuesto al aire se altera transformándose en una masa oscura . Es probable la formación de un óxido ; El análisis cuantitativo del As da valores bajos para éste. : As calculado para C₄H₆O₄As₄ = 71,77%.

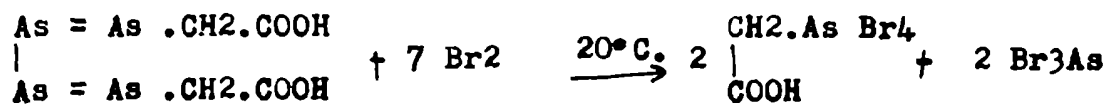
" hallado " " = 69,82%

Bromación del ácido tetraarseno acético .

Aplicando la técnica dada por Márquez (11) confirmamos que al tratar el ácido tetraarseno acético por una solución normal de bromo en Cl₄C, la cantidad de bromo que reacciona depende de las condiciones térmicas en que la operación se realiza . A 0°C. la reacción puede interpretarse de acuerdo a la siguiente ecuación :



1,04 g. de ácido tetraarseno acético consumen 25 cc. de una solución N de bromo en Cl₄C, Abandonada a esta temperatura (0°C) al cabo de unas horas la solución se decolora y admite nuevas cantidades de la solución N. de Br₂ de acuerdo a la siguiente ecuación



Esta reacción ocurre directamente cuando se procede a temperatura ambiente (20°).

En efecto, 1,04 g. de ácido tetraarseno acético consumen 35 cc. de una solución N de Br₂ en Cl₄C.

La reacción es exotérmica . La adición de bromo al ac. tetraarseno acético , producto de color rojo, hace que éste cambie su color a un pardo marrón, luego a un blanco cristalino, al tiempo

que se opera una solubilización parcial y posterior aparición de cristallitos . Las últimas porciones de bromo se adicionan lenta y dificultosamente.

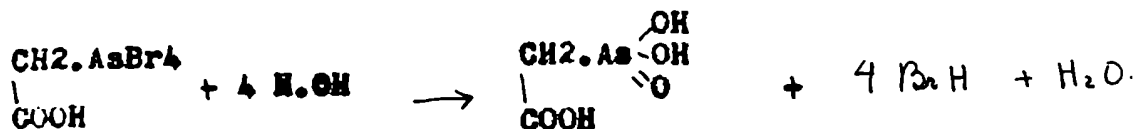
Se obtienen dos fracciones: (a), cristales , y (b), solución de Cl₄C.

Los cristales obtenidos en la fracción (a) se lavan con Cl₄C y secan en desecador .- P.F. 148^a . Por sus características y contenido en As corresponde al ácido arsón acético .

As hallado - 40,98% .
" calculado-40,76%.

La solución (b) por destilación a baja presión, destila el Cl₄C, queda en el baloncito un líquido oleoso, fumante, cáustico e irritante . Al intentar destilarlo a presión de 5 mm , se descompone ennegreciendo, dejando pasar un producto que se solidifica en el refrigerante , cristales blancos traslúcidos que resultan ser de Br₃As . P.F. 205°C.

La fracción (a) se forma posiblemente por un proceso de hidrólisis de la arsina halogenada, que en condiciones rigurosas de



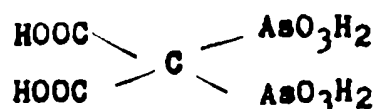
trabajo, bromo anhidro, etc. no debería formarse.

La fracción (b) contendría el ácido bromo arsín acético que por las dificultades que presenta su manipuleo deberá ser mejor estudiada .

Cuando se abandona en recipiente cerrado se separa de esta fracción (b) un precipitado blanco que resulta ser As₂O₃.

Pudiera haberse originado éste en la hidrólisis del Br₃As

ACIDO DIARSON MALONICO.



Siguiendo la técnica dada por (10). se procedió de la manera que se detalla a continuación:

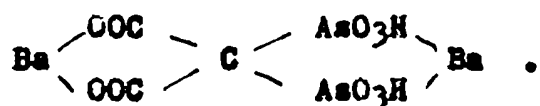
Del diarsón malonato de bario por doble descomposición con SO_4H_2 , se alcanza el ácido libre. A la sal de bario, seca y pulverizada se le agrega una solución sulfúrica. (20 g. de sal + 5,15 cc. de SO_4H_2 , $d=1,18$ en 150 cc. de H_2O) Se agita mecánicamente y deja durante 48 hs. Luego se filtra. El filtrado se concentra al vacío (sulfúrico) Habiéndose reducido el vol. a unos 10 cc. se consigue precipitar el ácido, agregando alcohol absoluto, en forma de cristales aciculares incoloros.

El ácido diarsón malónico es muy delicuescente. P.F. 128(desc.) Con los reactivos de NO_3Ag , mixtura magnésiana, reactivo nitromolibdico, etc, reacciona como los arseniatos. Insoluble en acetona, cloroformo, ligroína.

A la fenolftaleína se valoran con gran nitidez tres funciones ácidas, la cuarta es algo imprecisa.

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_10\text{As}_2$	<u>Calculado</u>	<u>As%</u>	<u>Hallado.</u>
	42,61		43,01 .

* DIARSON MALONATO DE BARIO *



En 150 cc. de agua se agregan sucesivamente , 75 g. de HO.K y 30 g. de As₂O₃. A la solución resultante se le agrega 47,7g. del éster dibromo malónico . La temperatura se eleva a 70°C. Reacción fuerte exotérmica . La reacción se considera completa al cabo de 1 H hora comprobándose que ha reaccionado el 75% del arsenito empleado. Se valora el As₂O₃ iodométricamente .

El empleo de un exceso de arsenito de potasio, de 100 a 300 % (As₂O₃:6HO.K) no influye sensiblemente en el porcentaje de reacción .

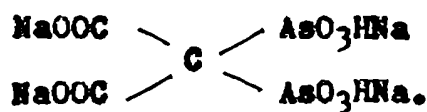
Se acidifica luego con ClH hasta viraje del tornasol. Precipita el exceso de As₂O₃. Al cabo de 2 horas se filtra y al filtrado se lo vierte sobre una solución caliente de Cl₂Ba, preparada así 35 g. Cl₂Ba.2H₂O en 165 cc. de H₂O. Se observa la formación inmediata de un precipitado blanco gelatinoso que se torna más cristalino al cabo de 24 horas.

Para purificar la sal obtenida se seca y pulveriza; luego se vierte en un gran volumen de agua caliente en la que es muy poco soluble. Se filtra por medio de un Buchner.

Se obtienen microcristales blancos aciculares.

Calculado para	C ₃ H ₂ O ₁₀ As ₂ Ba ₂	Ba%	As%
	44,11	24,08.
hallado	" "44,06	24,07.

* DIARSON MALONATO DE SODIO. *



Se tratan 38,1 g. de diarsón malonato de bario con 17,1 g. de sulfato de sodio anhidro , disueltos en 120 cc. de H₂O. Se agita mecánicamente durante 1 hora. A las 24 horas se filtra, lava el precipitado de SO₄Ba con 7 cc. de agua caliente y se concentra el filtrado a baño maría suave hasta casi 15 cc. Se obtienen al cabo de una hora , hermosos cristales rémbicos, incoloros , translúcidos , con 14 moléculas de agua de cristalización , a pesar de lo cual no eflorescen al aire.

Rendimiento : 88%.

Si se calientan a una temperatura próxima a los 60°C. funden en su agua de cristalización .

Con NO₃Ag de un precipitado rojo amarillo. Tratado con mixtura magnésiana , la solución de esta sal , da un precipitado en frío.

Así se diferencia de los otros ácidos arsónicos, alifáticos y aromáticos , que sólo precipitan en caliente con este reactivo, (34,b) a excepción del ácido metil arsónico que precipita en frío en medio amoniacal.

Su solución acuosa vira al rojo la fenolftaleína .

Análisis de la sal anhidra:

As calculado para C ₃ H ₂ O ₄ ONa ₄ As ₂	34,09%
" hallado " "	34,01%

Muy soluble en agua; Su solubilidad aumenta con la temperatura.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION ALCALINA EN EL MECANISMO DE LA REACCION DE ARSENAACION DEL ESTER DIBROMOMALONICO.

En un trabajo anterior* se hizo mención (*) a la importancia que la concentración alcalina tiene en los porcentajes de reacción en la obtención del ácido diarsón malónico y también en los productos secundarios resultantes .

Además de estos hechos allí descriptos se han encontrado otros de alto interés y que ocurren cuando la concentración alcalina pasa de cierto valor, lo que provoca un consumo 100% superior al previsto teóricamente de As_2O_3 .

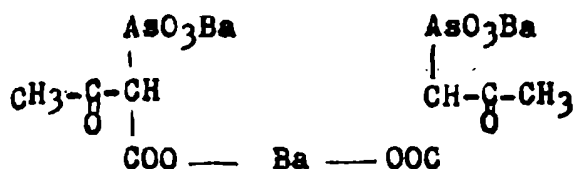
Este tema es objeto de mi trabajo de tesis (**).

(*)- Tesis. Márquez A.R. "Contribución al estudio de algunos ácidos arsónicos alifáticos" . Univ. Nac. de La Plata (1939).

(**)- Tesis en realización . Saracino Juan. Fac. Quím. y Farm. Univ. Nac. de Eva Perón. (Cátedra del II C. Ddo. *QUÍMICA ORGÁNICA*).

ARSON ACETIL ACETATO DE BARIO.

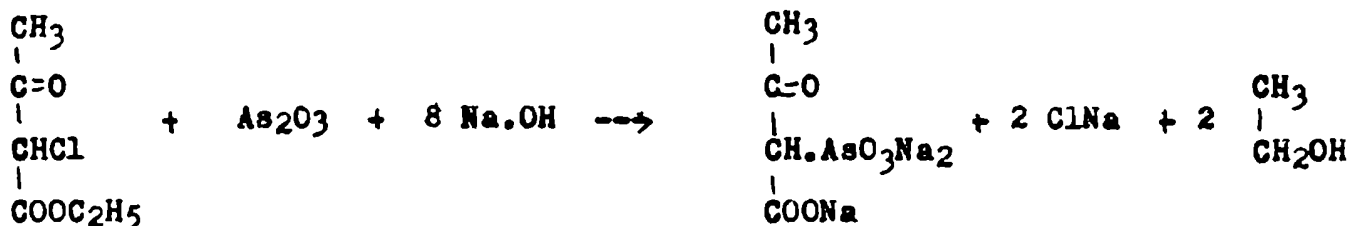
-(arson 2 butanona oato de bario)-



Se utilizó α cloro acetil acetato de etilo ,
 (Cloro 2 butanona 3 oato de etilo) procedente de la East Kodak.
 P.E.(15 mm.) = 82°- 86°.

Se empleó el derivado clorado y no el bromado por
 cuanto éste se isomeriza espontaneamente en el gamma derivado ,
 (Bromo 4 butanona 3 oato de etilo)(*)

Las cantidades de reactivo se calcularon de acuerdo
 a las que la siguiente ecuación establece:



$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}$
 164.

(*)- Grignard. Traité de Chimie Organique. t.11, p.1311.

1°- Preparación de la solución alcalina de anhídrido arsenioso.

49 g. de As_2O_3 (0,25 mol) se agregan sobre 82, g. de $OH.Na$ (2 moles) en 180 cc. de agua. La solución fría se valora por iodometría. 1 cc. consume 45,4 cc. de I_2 N/10, o sea contiene 0,2246 g. de As_2O_3 .

2°- Sobre 54, cc. de esta solución se vierten lentamente 20 g. del éster mono clorado. (cantidad de acuerdo a la ecuación anterior). Compruébase de inmediato la aparición de un color marrón anaranjado. La reacción es fuertemente exotérmica.

A las 24 horas la valoración iodométrica indica que el 38,3 % del arsenite utilizado ha reaccionado, observándose que se ha formado una masa cristalina, determinándose que una parte de ella es de $ClNa$.

La coloración de la solución transparente es marrón oscuro. Se filtra y al filtrado se lo acidifica con ClH a viraje a la fenolftaleína .

Al llevar a medio ácido (al tornasol) se produce un considerable desprendimiento gaseoso. Conviene concluir la acidificación con ácido acético .

Al filtrado se lo vertió sobre una solución caliente de 42 g. $Cl_2Ba.2H_2O$ en 60 cc. de agua, sin que ocurriese la precipitación esperada. Esta se logra manteniendo la solución a b.m. y agregando alcohol , o bien alcalinizando con NH_3 .

La sal bárica , de aspecto gelatinoso , se abandona por 24 hs. y purifica , una vez seca y pulverizada convirtiéndola en agua en ebullición .

La sal es más soluble en caliente, inversamente a lo que ocurre con otras sales análogas.

A 35°C.....0,85 g. %
 " 20°C.....0,72 g. %

Se presenta como un polvo blanco, cristalino. Prácticamente no contiene agua de cristalización. Retiene un 5% de agua que la pierde dejándola en estufa a 100°.

La sal obtenida se deja hasta constancia de peso en desecador sulfúrico.

Calculado para $C_8H_8O_{12}As_2Ba_3$	As% 17,47	Ba% 48,01
Hallado	17,54 17,62 17,54	(*)

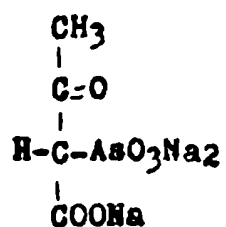
(*) 0,25662 g. de sustancia originaron 0,20778 g. SO_4Ba , 47,6% de Ba
 0,1270 g. " " " 0,1010 " " , 47,89% " "

Por consiguiente en la reacción de arsenación y aislamiento del ácido no ocurre la hidrólisis o el desdoblamiento ácido ni cetónico del alfa arsonacetil acético que originaría respectivamente, ácido propanona arsónico (I) en el desdoblamiento ácido o bien arsonacetico (II) en el desdoblamiento cetónico ^{determinables} por sus porcentajes de As y Ba de sus sales báricas.

CH ₃	16,59% As19,40%	$\left[\begin{array}{c} CH_2 \cdot AsO_3Ba \\ COO \end{array} \right]_2 Ba$
C=O	42,85%	... Ba	... 53,29	
CH ₂ ·AsO ₃ Ba				
(I)				(II)

La sal bárica del ác. 2 arsón butanonaoico tiene reemplazados los dos hidrógenos del grupo arsónico por bario, igual alo que ocurre con el arsónacetato de bario y no como en el caso del diarsónmalonato de bario.

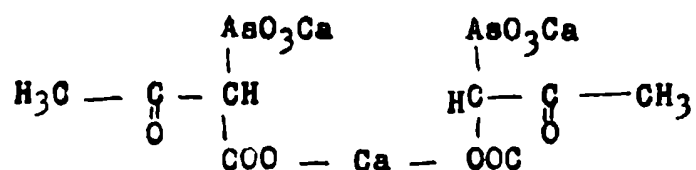
ARSON ACETIL ACETATO DE SODIO.



A 17 g. de sal b\u00e1rica del \u00e1cido ars\u00f3n acetil ac\u00e9tico se tratan con 8,4 g. de sulfato de sodio anhidro , los que se disuelven en 100 cc. de agua . Se agita mec\u00e1nicamente durante dos horas y deja en digesti\u00f3n durante 24 horas. Se filtra , lava el pp. de SO_4Ba con 10 cc. de agua saliente y se concentra el filtrado a b.m. Obti\u00e9nese cristalizado el ars\u00f3n acetil acetato de sodio . Cristales incolores, trasl\u00facidos . Su soluci\u00f3n acuosa vira al rojo la fenolftale\u00edna.

	<u>As%</u>	
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{AsNa}_3$	<u>Calculado</u>	<u>Hallado</u>
	25,68.	25,47.
		24,68.
		24,89.

ARSON ACETIL ACETATO DE CALCIO.



Se obtuvo de acuerdo a la técnica dada para la sal de bario empleando cloruro de calcio, en lugar de cloruro de bario.

También en éste, como en aquel caso, el agregado de amoniaco y algo de alcohol aumentan el rendimiento.

La purificación se realiza de manera similar, vertiendo el producto seco y pulverizado sobre agua mantenida a ebullición, en la cual esta sal es escasamente soluble.

Pelvo blanco microcristalino.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_{12}\text{As}_2\text{Ca}_3$	<u>Calculado</u>	<u>As%</u>	<u>Hallado.</u>
	26,49.		25,93. 25,88. 26,04.

ACIDO TRIFENIL METIL ARSONICO .

Ensayo de obtención.

- A)- La investigación sobre la posibilidad de obtención de los ácidos ar-sónicos sobre el grupo metileno o metínico de derivados aromáticos aún no se ha realizado . Como primer término de esta serie de com-puestos , intentamos obtener el ácido trifenil metil arsónico.
- B)- Empleamos trifenil metano, producto importado (Otte Hess) de P.F.(92° según bibliografía B. V, p.698, P.F.92°; y el preparado en la cáte-dra a partir de Cl_4C , Cl_3Al y benceno según la técnica de Synthésés Organiques, Masson (1935), p.480.
- C)- Bromuro de trifenil metilo . Preparado mediante el empleo de la 1-3, dibromo 5-5 difenil hidantoina por reacción con el trifenil metano. Se obtuvo un producto crudo, ligeramente teñido de amarillo. Crista-line . P.F. 150-152°C. Según B. t.V, p.617, P.F. 152° (**).

(**) Preparación realizada por el Prof. Dr. Eduardo M. Fondovila, de acuerdo a una técnica que le pertenece.

Arsenación del bromuro de trifenil metilo.

La preparación de la solución alcalina de As_2O_3 se realizó de acuerdo a la técnica ya indicada en las preparaciones anteriores.

Se realizaron ensayos en que las proporciones de As_2O_3 a HO.K fueron 1 : 6 , 1 : 18 , 1 : 22 .

Por el agregado del bromuro de trifenil metilo no se produjo la reacción esperada (I), aunque se calentó prolongadamente.

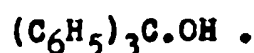
(I)



Al realizar el ensayo con la solución alcalina (As_2O_3 + 18 HO.K) , y calentar sobre tela metálica, se constató, desprendimiento de As_2O_3 que queda sobre las paredes del refrigerante , y que el bromuro de trifenil metilo experimentaba una alteración.

En ningún momento se comprobó la solubilización del bromuro de trifenil metilo.

Analizado el producto insoluble , luego de lavado con agua y secado, presenta : P.F. 161° , e sea el que corresponde al trifenil carbinol, P.F. 163° .



B I B L I O G R A F I A .

- (1)- Auger C.R. t.138, p.1705,(1904).
- (2)- Palmer Charles J.Am. Chem. Soc. t.45, p.3023, (1923).
- (3)- Ehrlich -Bertheim . Ber. t.43, p.926, (1910).
- (4)- Synthésés Organiques. H.Gilman, p.11, Ed. Masson , (1935).
Márquez Anibal R. Anal. Asoc. Quim. Arg, t.27, p.27, (1939).
- (5)- Mulder -Backer Rec. Tr. Chim, Pays Bas, t.55 (5), p.356, (1936).
- (6)- " " " " " " " " p.594, "
- (7)- Backer A. J.- Bolt C. Rec. Tr. Chim. Pays Bas, t.54, p.47,(1935).
Bolt C. Envoudige aliphatische mono en diarson sauten These Gronique (1934).
- (8)- Quick Adams. J.Am. Ch. Soc, t.44, p.810, (1922).
- (9)- Backer-Bolt C.C. Rec. Tr. Chim. Pays Bas , t. 54, p.68, (1935).
Gough and King. J. A. Ch. Soc. p.2434-2439, (1928).
Stiunte Bull, Chim. Pura apl. Soc. Romana, t.36, p.75, (1935).
Backer A. J, Bolt . Rec. Tr. Chim. Pays Bas, t.54, p.186,(1935).
- (10)- Márquez A. R. An. Asoc. Quim. Arg. XXVII, p.258, (1939).
" " " " " " " " XXVIII, p.82 , (1940).
" " " " " " " " " p.135, (1940).
- (11)- Márquez A. R. Rev. de la Fac. de Cs. Quim. La Plata, t.16, p.10
- (12)- Comp. rend. t.56, p.1172, (1863).
- (13)- Zappi E. V. Academia de Cs. de Bs. As. t.1, p.100 y sigs.
- (14)- " " " Bull. Soc. Chim. , t.19,(4), p.151 y 290, (1916).
- (15)- Steinkopf- Dudek. Ber. t.61, p.1906, (1928).
- (16)- Gomberg. Ber. (1900).
- a (17)- Bertheim. Ber. t. 48, p.350, (1915).
- b (17)- Bauer. Ber. t.48, p.509, (1915).
- c (17)- Salellas . Grignard Tr.Chim. Org. t.14, p.488.

- (18)- Christiansen J. Am. Chem. Soc. t.45, p.800, (1923).
- a(19)- Jacobs Heidelberger J. Am. Chem. Soc. t.41, p.1440, (1918).
- Christiansen and Norton. J. Am. Chem. t.45, p.2188, (1923).
- b(19)- Adams R. Organic Reactions . t.2, p.415.
- (21)- Meyer . Ber. t.16, p.1440, (1883).
- (22)- Rosenmund. Ber. t.54, p.438, (1921).
- a(23)- Klinger-Kreutz . Ann. t.249, p.147, (1889).
- b(23)- Dehn. Am. Chem. Journ. t.33, p.101 y 131 . (1905).
- (24)- Quick-Adams. J. Am. Chem. Soc. t.44, p.805, (1922).
- (25)- Rosenthaler. Z. Anal. Chem. t.45, p.596, (1906).
- Fleury. J. Pharm. Chím. t.21, p.385, (1920).
- Kolthoff. Z. An. Chem . t.62, p.137, (1923).
- (26)- Márquez A.R. An. Asoc. Quím. Arg. t.27, p.258, (1939).
- (27)- Palmer. J. Am. Chem. Soc. t.45, p.3023, (1923).
- (28)- Grignard, Tr. Chim. Org. t.14, p.460.
- (29)- La Coste. Ann. t.208, p.32, (1881).
- (30)- Auger C. R. t.145, p.810, (1907).
- (31)- Auger C. R. t.134, p.1059, (1902).
- (32)- Mann and Pope . J. Am Chem. Soc. t.121, p.1755, (1922).
- (33)- Grignard V. Traité de Chim. Organique. t.14, p.434, y sigs.
- Zappi E. V. Tratado de Química Orgánica. t.2, p.834 y sigts.
- (34)- Raizis- Gavron. Organical Arsenical Compounds. New York (1923).
p.72, 249.
- (35)- Kappelmeier . Rec. Tr. Chim. Pays Bas . t.49, p.57, (1930).
- (36)- Michaelis . Ann. t.321, p.151, (1902).
- (37)- Zappi E. V. Tr. Quím. Org. t.3, p.1552,