

М. Я. КРАФТ и И. А. БАЩУК

**РЕАКЦИЯ АРСЕНОСОЕДИНЕНИЙ С АРСИНОВЫМИ
КИСЛОТАМИ И АРСИНОКСИДАМИ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 22 VI 1946)

Первичные органические соединения мышьяка могут быть рассмотрены в виде следующего ряда:

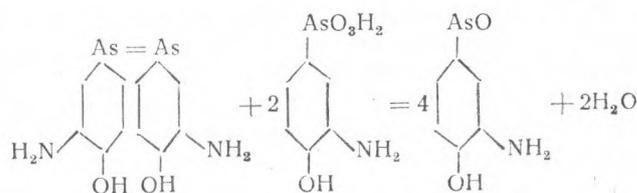
1. Алкиларсиновые кислоты.
2. Алкиларсиноксиды.
3. Арсеносоединения.
4. Арсины.

В этом ряду соединений не только каждый последующий член может быть получен восстановлением любого предыдущего, но и наоборот — каждый предыдущий член может быть получен при окислении последующих (1).

В то время как алкиларсиновые кислоты обладают окислительными свойствами, хотя и выраженными в значительно более слабой степени, чем у мышьяковой кислоты (2), арсины являются энергичными восстановителями. Например, арсины восстанавливают трифенилхлорметан до трифенилметана (3), трифенилдихлорарсин до трифениларсина (1) и т. д. С этой точки зрения интересно рассмотреть реакцию получения арсеносоединений, найденную Каном еще в 1912 г. (4):

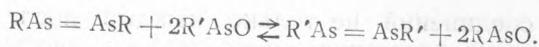


Как Кан, так и Бертхейм (5) считают, что при этом протекает обычная реакция конденсации с выделением воды. Учитывая энергичное восстановительное действие арсинов, нам представлялось, что правильнее было бы рассматривать эту реакцию как окислительно-восстановительный процесс. Если бы это предположение было справедливым, то следовало ожидать, что окислительно-восстановительные реакции могут протекать и между другими членами приведенного выше ряда. Наибольший интерес представляла бы реакция между первым и третьим членами приведенного ряда, особенно в том случае, если компонентами реакции взять с одной стороны сальварсан (3, 3'-диамино 4, 4'-диоксисарсенобензол), а с другой — 3-амино 4-оксифениларсиновую кислоту. В этом случае следовало ожидать, что в результате реакции получится 3-амино 4-оксифениларсиноксид:



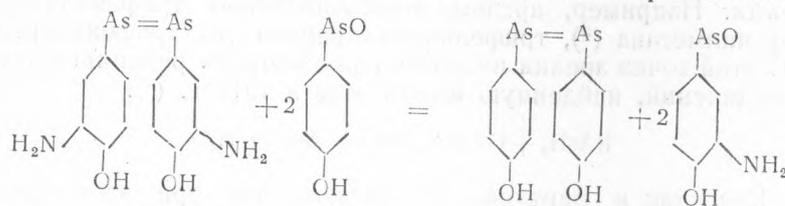
Проведенные опыты показали, что эта реакция протекает очень легко. Скорость реакции значительно увеличивается, если к реакционной смеси добавить незначительное количество иодистоводородной кислоты или ее солей. Так как выделение и идентификация 3-амино-4-оксифениларсиноксида осуществляется с трудом (6), то мы, выделяя этого соединения, переводили его, добавкой большого избытка концентрированной соляной кислоты, в прекрасно кристаллизующийся и легко выделяемый хлоргидрат 3-амино-4-оксифенилдихлорарсина.

Пример. К раствору 5 г сальварсана в 30 мл воды и 10 мл 10% соляной кислоты прилит раствор 5 г 3-амино-4-оксифениларсиновой кислоты в 50 мл воды и 10 мл 10% соляной кислоты. После смешения растворов добавлено 0,05 г KJ, и полученная смесь оставлена стоять до следующего дня при комнатной температуре. На следующий день к отфильтрованному от незначительного осадка раствору добавлено 200 мл концентрированной соляной кислоты. Выпавший бесцветный, кристаллический осадок отфильтрован и промыт соляной кислотой. Для очистки соединения растворялось в спирте и осаждалось соляной кислотой. Высушено в вакуум-эксикаторе над КОН. Полученное соединение содержало 4,86% азота (теория 4,82%), 36,46% хлора (теория 36,66%) и 25,38% мышьяка (теория 25,80%). Дальнейшее исследование показало, что окислительно-восстановительные реакции протекают так же легко и между некоторыми соседними членами вышеприведенного ряда. Например, легко осуществляется следующая реакция:



Разумеется, в данном случае необходимо применять соединения с различными радикалами, причем следует их подобрать такими, чтобы один из продуктов реакции был нерастворимым в применяющемся растворителе. Эту реакцию мы проверили на двух примерах.

1. Реакция сальварсана с 4-оксифениларсиноксидом



К раствору 19 г 4-оксифениларсиноксида в 1900 мл воды (насыщенный раствор) прилит раствор 15 г 3,3'-диамино-4,4'-диоксиарсенобензола в 250 мл воды. К полученному раствору добавлено 20 мл концентрированной соляной кислоты. Выделившийся очень мелкий оранжево-красный осадок промыт декантацией 4 раза водой, отфильтрован и снова промыт водой. Высушено в вакууме при 60°. Получено 8,5 г, что составляет 80% теории, считая на взятый 3,3'-диамино-4,4'-диоксиарсенобензол.

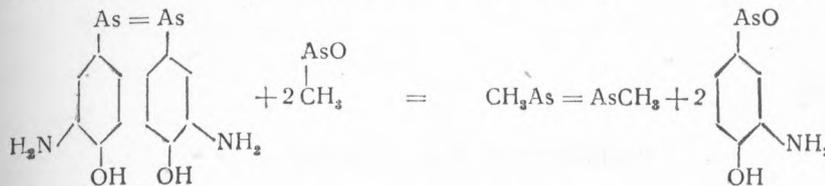
Полученное соединение азота не содержит.

Для $C_{12}H_{10}O_2As_2H_2O$ Найдено %: As 42,12, C 40,36, H 3,18
вычислено %: As 42,12, C 40,67, H 3,33.

Для того, чтобы окончательно убедиться в том, что полученное соединение является арсеносоединением, мы определили его восстановительный эквивалент, титруя навеску вещества иодом. Согласно данным Гебеля (9), при этом на два атома As должно расходоваться 7,5 атомов иода или иодное число вещества (1мл 0,1 NJ на 0,1 г вещества) должно равняться 21,13, найдено 21,22. Все эти данные убедительно говорят о том, что при этой реакции действительно был получен

4, 4'-диоксиарсенобензол. Из прозрачного и бесцветного фильтрата, после отделения 4, 4'-диоксиарсенобензола после его окисления (H_2O_2 или J_2) легко может быть выделена 3-амино 4-оксифениларсиновая кислота.

2. Реакция сальварсана с метиларсиноксидом.



Эта реакция протекает так же легко, как и предыдущая, но имеет некоторые характерные особенности: если проводить реакцию без избытка соляной кислоты, то из реакционной смеси, перегонкой с водяным паром, легко может быть выделен арсенометан. (По формулировке Бертхейма^(5,7), Штейнкопф⁽⁸⁾ приписывает этому соединению, по определению молекулярного веса, циклическую формулу — пентаметил-пентаарсина. Мы придерживаемся точки зрения Бертхейма, так как считаем, что, если судить по величине молекулярного веса, то и арсенобензол следовало бы признать за «гексафенилгексаарсин»⁽¹⁰⁾.) Если же проводить реакцию в присутствии избытка соляной кислоты, то получается полимер арсенометана — красно-бурый порошок, нерастворимый ни в одном из растворителей⁽¹¹⁾.

Получение арсенометана. К раствору 10 г сальварсана в 25 мл воды приливают раствор 5,5 г метиларсиноксида в 20 мл воды. После смешения растворов получается очень густая мазеобразная смесь. Ее перегоняют с водяным паром, при этом отгоняется тяжелое, слегка окрашенное в желтый цвет масло. Перегонка продолжается несколько часов, при этом масла отгоняется мало, так как большая часть его остается в колбе (в виде полимера). Полученное вещество кипит при 8—10 мм в пределах 175—178°. При размешивании этого вещества с разбавленной соляной кислотой оно полностью полимеризуется. При анализе полученного полимера было найдено 82,96% мышьяка (теория 83,33%). Полимерный арсенометан может быть получен и непосредственно при реакции сальварсана с метиларсиноксидом в присутствии избытка соляной кислоты. Для этого нагревают на кипящей водяной бане с обратным холодильником раствор 3,5 г сальварсана и 2 г метиларсиноксида в 40 мл воды и 20 мл 10% соляной кислоты. Вскоре после начала нагревания наблюдается выделение темнокрасного осадка. Нагревание продолжается 4 часа. После этого отфильтровывают выделившееся вещество и хорошо промывают его разбавленной соляной кислотой, водой, раствором едкого натра, опять водой и наконец спиртом и эфиром. Выход 1,33 г или 78% теории, считая на сальварсан. При анализе было найдено 83,62% мышьяка (теория 83,33%).

Институт фармакологии, химиотерапии
и токсикологии Академии медицинских
наук СССР

Поступило
5 VI 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Blicke and L. Powers, J. Am. Soc., 55, 1161 (1933). ² F. Fleury, Bl. Soc. Chim., (4) 27, 490, 699 (1920). ³ F. Blicke and Oneto, J. Am. Soc., 57, 749 (1935). ⁴ D. R. P. 254187, Frdl. 11, 1063. ⁵ A. Bertheim, Handbuch d. organischen Arsenverbindungen, Stuttgart, 1913. ⁶ P. Ehrlich, A. Bertheim, Ber., 45, 751 (1912). ⁷ A. Bertheim, Ber., 47, 273 (1914). ⁸ W. Steinkopf, Ber., 59, 1463 (1926). ⁹ G. Gaebel, Arch. Pharm., 249, 241 (1911). ¹⁰ F. Blicke, Smith, J. Am. Soc., 52, 2946 (1930). ¹¹ V. Auger, C. R., 138, 1706 (1904).