

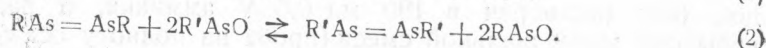
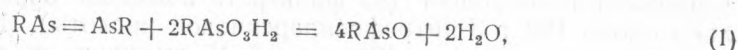
М. Я. КРАФТ и С. А. РОСИНА

**О НЕКОТОРЫХ ВТОРИЧНЫХ РЕАКЦИЯХ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ
ПОЛУЧЕНИИ АРИЛАРСИНОВЫХ КИСЛОТ ПО БАРТУ**

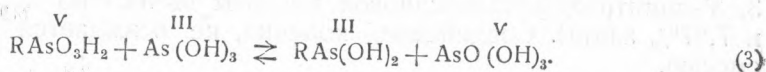
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 22 VI 1946)

При получении ариларсиновых кислот по диазометоду (Барт—Шмидт), как известно, получают первичные ариларсиновые кислоты. Можно, однако, легко предположить, что, наряду с ариларсиновыми кислотами, должны получаться и вторичные и даже третичные соединения.

Это возможно предположить на основании следующих соображений: как было показано в нашей лаборатории, органические соединения мышьяка очень легко реагируют между собой, если между ними могут протекать окислительно-восстановительные реакции. Например, очень легко осуществляются следующие реакции:



Большое сходство реакций органических и неорганических соединений мышьяка позволяет предположить, что мыслима и следующая реакция:

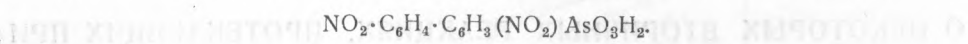


Если эта реакция, действительно, имела бы место, то при получении ариларсиновых кислот по диазометоду, наряду с основным продуктом реакции, неминуемо должны были бы получаться и вторичные органические соединения мышьяка (за счет реакции образовавшегося ариларсиноксида с избытком диазосоединения).

Развивая дальше эти соображения, мы легко можем прийти к заключению, что кроме вторичных должны получаться даже третичные соединения. Так как положение равновесия реакции (3) должно быть очень сильно сдвинуто в левую сторону (1), то следовало ожидать, что вторичные соединения должны получаться в очень небольшом количестве, третичные же соединения должны получаться в еще более незначительных количествах.

Для того чтобы проверить эти соображения, мы попытались выделить вторичные и третичные соединения из реакционного раствора, полученного при действии диазосоединений на мышьяковистую кислоту (Na-соль). Для того чтобы облегчить выделение вторичных и, может быть, даже третичных соединений, мы остановились на реакциях получения: 1) *m*-нитрофениларсиновой кислоты и 2) 4-оксифениларсиновой кислоты.

На этих реакциях мы остановились из следующих соображений: 3, 3'-динитродифениларсиновая кислота в воде растворима очень плохо, а 3-нитрофениларсиновая кислота в воде растворима относительно хорошо (дифениларсиновая кислота хорошо растворима в воде). Что же касается реакции получения 4-оксифениларсиновой кислоты, то эту реакцию мы исследовали потому, что в нашем распоряжении были большие количества технического продукта — ее натриевой соли, полученной на одном из заводов Главхимфармпрома, что также значительно облегчало поиски искомого вещества. Реакцию 3-нитродиазобензола с арсенидом натрия изучал Шмидт⁽²⁾. Этот автор нашел, что кроме 3-нитрофениларсиновой кислоты при этой реакции получается отличное от этой кислоты соединение, которому Шмидт приписывает строение нитрофенил-нитрофениленарсиновой кислоты:



Этот вывод Шмидт делает, по существу, только на том основании, что выделенное им соединение дает нерастворимую в аммиаке магниальную соль, что характерно для первичных арсиновых кислот (по элементарному составу оба соединения очень близки друг к другу: например, 3, 3'-динитродифениларсиновая кислота содержит 7,96% азота, а первичная арсиновая кислота — производные дифенила 7,60%. Шмидт для своего соединения нашел 8,09% N).

Получение 3-нитрофениларсиновой кислоты мы проводили обычным образом, приливая раствор диазосоединения, полученный из 207 г *m*-нитроанилина (1,5 г-моля) к арсениту натрия. Полученный реакционный раствор после отделения от небольшого количества смол подкислялся соляной кислотой до слабокислой реакции на конго. Выпавший осадок был отфильтрован и промыт водой. Получено 19 г темножелтого порошка (из фильтрата обычным образом было выделено около 100 г 3-нитрофениларсиновой кислоты). Полученный осадок был растворен в 190 мл 0,5 N аммиака, и раствор осажден избытком магниальной смеси (проба на полноту осаждения). Осадок был отфильтрован, и фильтрат осажден соляной кислотой. Выход 3,2 г. Выпавший осадок перекристаллизован из ледяной уксусной кислоты т. пл. 255°. Вещество содержит 21,34% мышьяка и 8,05% азота (для 3, 3'-динитродифениларсиновой кислоты вычислено 21,31% мышьяка и 7,97% азота). Соединение, конечно, не осаждается магниальной смесью.

Для выделения 4, 4'-диоксидифениларсиновой кислоты и гидрата окиси 4, 4', 4''-триокситрифениларсина $[(\text{HO}\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{As}(\text{OH})_2]$ мы поступали следующим образом. Для исследования применялась неочищенная натриевая соль 4-оксифениларсиновой кислоты, полученная в сходных условиях из *p*-аминофенола. Эта соль (в количестве, отвечающем 1200 г чистой оксифениларсиновой кислоты) растворялась в 13 л воды. Полученный раствор осаждался соляной кислотой до слабокислой реакции на конго. Выпавший осадок (150 г) растворялся в 1300 мл 4% раствора едкого натра и полученный раствор фракционно осаждался углекислотой. Выделено 2 фракции: первая 6 г — азофенол и вторая 20,3 г. При перекристаллизации второй фракции из 40% уксусной кислоты выделено 5 г гидрата окиси 4, 4', 4''-триокситрифениларсина т. пл. 232—263°. Вещество содержит 19,57% мышьяка (вычислено 19,33% мышьяка). При действии на это соединение бромной воды гладко получается трибромфенил, т. пл. 91—92°. Из фильтрата после фракционного осаждения углекислотой гидрата окиси 4, 4', 4''-триокситрифениларсина была выделена 4, 4'-диоксидифениларсиновая кислота следующим образом: фильтрат фракционно осаждался соляной кислотой сперва до слабо кислой реакции на лакмус,

а затем до полного осаждения. Вес второй фракции 42 г. Вторая фракция была перекристаллизована из 700 мл 50% уксусной кислоты. Получено 23 г бесцветного кристаллического вещества, т. пл. 238—239° (с разложением). Вещество содержит 25,23% мышьяка (теория для 4, 4'-диоксидифениларсиновой кислоты 25,51% мышьяка). Не дает осадка с магниезальной смесью и при действии брома гладко дает трибромфенол, чем и доказывается, что это соединение действительно является 4, 4'-диоксидифениларсиновой кислотой, а не производным дифенила.

Институт фармакологии,
химиотерапии и фармацевтической химии
Академии медицинских наук

Поступило
28 V 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ F. Fleuri, Bl. Soc. chim. (4), 27, 490, 699 (1920). ² H. Schmidt, Lieb. Ann., 421, 159, 167 (1920).