

М. Я. КРАФТ и И. А. БАЩУК

РЕАКЦИЯ 3, 3'-ДИАМИНО 4, 4'-ДИОКСИАРСЕНОБЕНЗОЛА С
СЕРНИСТОЙ КИСЛОТОЙ

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

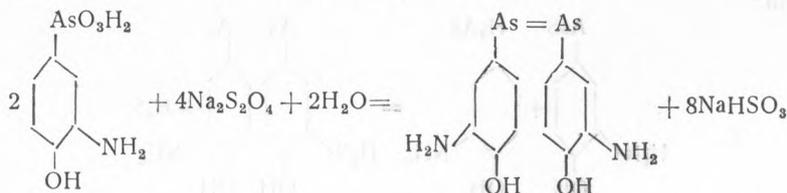
Известно, что в некоторых случаях сернистая кислота может реагировать как окислитель. Например, Вардлов и Ключ (1) наблюдали окисление растворов двухлористого олова:



Аналогично протекают и реакции сернистой кислоты с TiCl_3 , FeCl_2 , HgCl и т. д. Механизм этих реакций объяснен Картер и Джемсом (2) и особенно Нойес и Штейнуром (3). Согласно их данным, эти реакции протекают за счет того, что сернистая кислота частично восстанавливается до гидросернистой кислоты, например, по следующему уравнению:

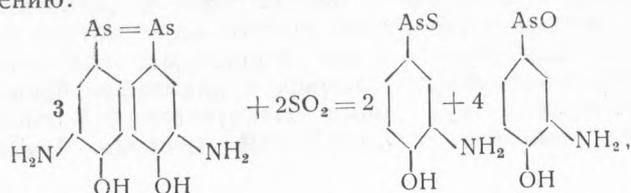


Образующаяся по этому уравнению гидросернистая кислота, как нестойкая в свободном состоянии, разлагается (с образованием H_2S и т. д.), что и приводит к тому, что в результате реакции мы имеем полное окисление, например, Fe^{2+} до Fe^{3+} . Мы заинтересовались вопросом о том, как относится сальварсан (3, 3'-диамино 4, 4'-диоксиарсенобензол) к сернистой кислоте, так как, учитывая его энергичные восстановительные свойства (6), можно было ожидать, что и с ним могут протекать аналогичные реакции. Этот вопрос представлял интерес и с другой точки зрения: обычный метод получения сальварсана состоит в восстановлении 3-амино 4-оксифениларсиновой кислоты гидросульфитом натрия. Реакция эта протекает по уравнению:



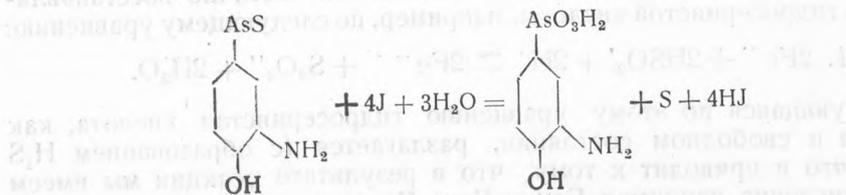
Как видно, в результате реакции получается сальварсан и большое количество бисульфита натрия, что, согласно вышеизложенному, может привести к обратной реакции. Проведенные опыты подтвердили это предположение. Наличие обратной реакции было показано следующим образом: раствор сальварсана в воде не обесцвечивает индиго-кармина, однако если к такому раствору добавить немного раствора сернистой кислоты, то индиго-кармин быстро обесцвечивается. Конечным продуктом реакции сальварсана с сернистой кислотой является 3-амино

4-о ксифениларсенсульфид. Реакция протекает очень гладко по следующему уравнению:



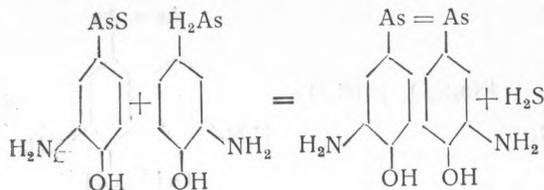
и 3-амино 4-оксифениларсеносульфид может быть легко выделен из реакционного раствора с почти количественным выходом.

Пример. Насыщают раствор 45 г дихлоргидрата 3,3'-диамино 4,4'-диоксиарсенобензола в 1100 мл воды и 10 мл 10% соляной кислоты сернистым газом (при комнатной температуре). На следующий день удаляют избыток SO_2 , пропуская через полученный раствор углекислый газ. К отфильтрованному раствору добавляют раствор 50 г сернокислого натрия в 250 мл воды. При этом выпадает бесцветный осадок сернокислой соли 3-амино 4-оксифениларсеносульфида, которая в воде практически нерастворима. Выход 16,2 г, или 98% теории. Так как 3-амино 4-оксифениларсеносульфид не дает кристаллизующихся солей и не плавится без разложения, то мы обратили особое внимание на его идентификацию. Для этого мы его перевели обычным образом в хлоридрат (растворением в соляной кислоте и осаждением избытком HCl). Полученное вещество содержало 29,65% As (теория 29,80) и 12,36% S (теория 12,70%). Далее мы определили отношение этого вещества к иоду. Как и следовало ожидать, 3-амино 4-оксифениларсеносульфид реагирует с иодом по следующему уравнению:



Реакция с иодом проводилась, конечно, в слабо кислой среде. Иодное число хлоридрата 3-амино 4-оксифениларсеносульфида было найдено 15,75 (мл 0,1 N I на 0,1000 г вещества), вычислено 15,90. Выделившаяся при реакции сера была отфильтрована и определена обычным образом в виде SO_4^{2-} . Найдено S 11,65% (теория 12,70%).

Кроме того, мы нашли, что 3-амино 4-оксифениларсеносульфид очень гладко реагирует с соответствующим арсином с образованием сальварсана:



Пример. Растворяют в 50 мл 2 N HCl 1,62 г сульфата 3-амино 4-оксифениларсеносульфида и к полученному бесцветному раствору приливают раствор 1,65 г сульфата 3-амино 4-оксифениларсина в 50 мл 2 N HCl . Сейчас же после смешения растворов наблюдается выделение сероводорода. Через 30 мин. удаляют растворенный сероводород, нагревая полученный раствор в вакууме до 30° , и осаждают образовавшийся сальварсан 100 мл концентрированной соляной кислотой. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают последовательно

разбавленной соляной кислотой (1 : 2), спиртом и эфиром. Сушат в вакууме при 60°. В полученном веществе S не найдено, As найдено 32,3% (теория 31,57%). Иодное число 16,10 (вычислено по Гебелю⁽⁴⁾ для 32,13% As — 16,15).

Таким образом, следует считать доказанным, что при реакции сальварсана с сернистой кислотой образуется 3-амино 4-оксифениларсенсульфид. С этой точки зрения понятны наблюдения Эрлиха и Бертхейма, с одной стороны, и Фаргера и Пимена⁽⁵⁾, — с другой, которые наблюдали, что сальварсан, полученный при помощи гидросульфита, содержит примеси, в которых мышьяк соединен с серой. Это соединение безусловно является 3-амино 4-оксифениларсенсульфидом, который образовался из сальварсана по исследованной нами реакции.

Поступило
5 VI 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Wardlow and F. H. Clews, J. Chem. Soc., 117, 1093 (1920). ² S. R. Carter and F. James, J. Chem. Soc., 125, 1093, 2231 (1924). ³ A. Noyes and H. Steinour, J. Am. Soc., 51, 1409 (1929). ⁴ G. Gaebel, Arch. Pharm., 249, 241 (1911). ⁵ P. Ehrlich u. A. Bertheim, Ber., 45, 732 (1912); R. Farger and F. Pumen, J. Chem. Soc., 117, 372 (1930). ⁶ М. Я. Крафт и И. А. Башук, ДАН, 55, № 5 (1947).