

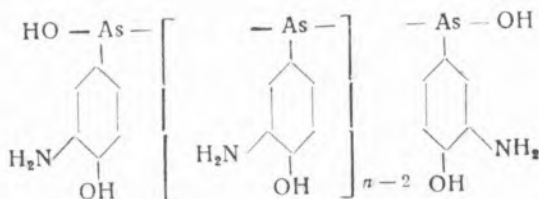
М. Я. КРАФТ и В. В. КАТЫШКИНА

**ПОЛИМЕРНЫЕ АРСЕНОСОЕДИНЕНИЯ**

**О ТАК НАЗЫВАЕМЫХ СМЕШАННЫХ ИЛИ АСИММЕТРИЧНЫХ  
АРСЕНОСОЕДИНЕНИЯХ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 14 III 1949)

В предыдущих сообщениях <sup>(2)</sup> было показано, что сальварсан является полимерным соединением следующего строения:



Это было показано путем определения молекулярного веса различных образцов сальварсана, основанном на определении их восстановительного эквивалента. Совершенно очевидно, что показать другими путями наличие конечных гидроксильных групп в данном случае совершенно невозможно.

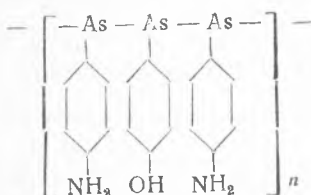
Наличие конечных групп в молекуле полимерного арсеносоединения было нами убедительно показано в случае полимеров арсенометана. Однако до настоящего времени нами еще ни в одном случае не было показано, что в молекуле полимерного арсеносоединения содержится не 2, а большее количество остатков R—As. Очевидно также, что в случае сальварсана непосредственно это показать обычным путем невозможно. Поэтому мы обратили наше внимание на так называемые „смешанные“ арсеносоединения.

Этим соединениям до настоящего времени приписывалось строение



Мы обратили, однако, внимание на то, что по реакциям их получения и физическим свойствам они более похожи на полимерные арсеносоединения. Одной из реакций получения подобных соединений служит восстановление смеси двух разных арсиновых кислот <sup>(1)</sup>. Казалось очевидным, что при этом должна получаться смесь трех разных арсеносоединений — двух разных симметричных и одного асимметричного. Однако в действительности всегда получается только одно асимметричное соединение. Подобная картина может получаться, если эти соединения принять за полимерные. На полимерное строение асимметричных арсеносоединений указывают также и их коллоидальные свойства.

Для того чтобы показать накопление в молекуле полимерных арсеносоединений ряда остатков R—As, мы провели восстановление (гидросульфитом натрия) неэквимолекулярной смеси двух различных арсиновых кислот. Если, например, подвергать восстановлению смесь 2 г-мол. 4-аминофениларсиновой кислоты и 1 г-мол. 4-оксифениларсиновой кислоты, то в том случае, если справедлива общепринятая формула строения арсеносоединений, продукт реакции будет представлять собой смесь разных арсеносоединений, в числе которых обязательно будет присутствовать 4,4'-диаминоарсенобензол. Присутствие его легко может быть показано, так как он не растворим в щелочах. Если же при реакции получится полимерное арсеносоединение, то полученное вещество будет полностью растворяться в щелочах, хотя по анализу оно должно содержать N и As в отношении 2:3. В этом случае полученному соединению следует приписать строение

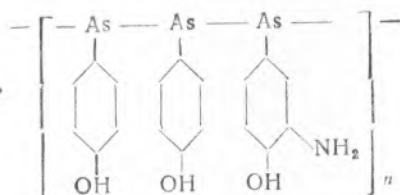


Проведенные опыты подтвердили наше ожидание. Для получения этого соединения мы растворяли 21,7 г 4-аминофениларсиновой кислоты (0,1 г-мол.) и 10,9 г 4-оксифениларсиновой кислоты (0,05 г-мол.) в 900 мл воды и 30 мл 5 N NaOH. К полученному раствору был добавлен раствор MgCl<sub>2</sub> 300 мл, содержащий 50 г MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Затем при 50° и непрерывном перемешивании постепенно, в течение 1½ час., вносилось 240 г гидросульфита натрия (содержал 85% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Выпавший желтый осадок был отфильтрован, хорошо промыт водой и растворен в избытке NaOH (400 мл H<sub>2</sub>O, 6 г NaOH); из профильтрованного раствора действием CO<sub>2</sub> было выделено арсеносоединение. Высушено в вакуум-эксикаторе. Выход 9 г.

|              |           |          |   |              |
|--------------|-----------|----------|---|--------------|
| 0,1497 г     | вещества; | 15,81 мл | 0,1 N Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | (Леман)      |
| 0,1430 г     | »         | 15,17 мл | 0,1 N Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |              |
| 6,345 мг     | »         | 0,270 мл | N <sub>2</sub> (23°/718 мм)                         |              |
| 7,170 мг     | »         | 0,306 мл | N <sub>2</sub> (22°/730 мм)                         |              |
| Найдено %:   |           | As       | 39,59, 39,75, среднее 39,67;                        | N 4,64, 4,76 |
| Вычислено %: |           | N        | (считая на 3As — 2N)                                | 4,94         |

Аналогичное рассуждение можно применить и в случае восстановления смеси 2 г-мол. 4-оксифениларсиновой кислоты и 1 г-мол. 3-амино-4-оксифениларсиновой кислоты.

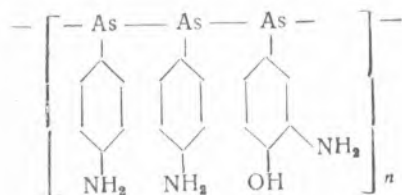
Соединение, которому следует приписать строение



было получено совершенно аналогично восстановлением смеси 11,6 г 3-амино-4-оксифениларсиновой кислоты (0,05 г-мол.) и 21,8 г 4-оксифениларсиновой кислоты (0,1 г-мол.). Очистка в этом случае достигалась растворением полученного вещества в разбавленной соляной кислоте (0,5 N) и осаждением профильтрованного раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Выход 12,4 г.

|              |          |                              |   |
|--------------|----------|------------------------------|---|
| 0,1309 г     | вещества | 13,79 мл                     | 0,1 N Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 0,1338 г     | »        | 14,15 мл                     | 0,1 N Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 6,380 мг     | »        | 0,146 мл                     | N <sub>2</sub> (23°/728,5 мм)                       |
| 4,385 мг     | »        | 0,102 мл                     | N <sub>2</sub> (20°/737 мм)                         |
| Найдено %:   |          | As 39,49, 39,64;             | N 2,54, 2,63  |
| Вычислено %: |          | N (считая на 3 As — 1N) 2,46 |   |

Совершенно аналогично было получено соединение, которому можно приписать строение



(восстановлением смеси 11,6 г 3-амино-4-оксифениларсиновой кислоты — 0,05 г-мол. и 21,7 г 4-аминофениларсиновой кислоты—0,1 г-мол.). Очистка полученного арсеносоединения достигалась растворением продукта реакции в 0,25 N NaOH и выделением вещества действием CO<sub>2</sub>. Соединение полностью растворялось в NaOH.

|              |           |                             |   |         |
|--------------|-----------|-----------------------------|---|---------|
| 0,1752 г     | вещества; | 14,71 мл                    | 0,1 N Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | (Леман) |
| 0,1843 г     | »         | 15,53 мл                    | 0,1 N Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |         |
| 6,205 мг     | »         | 0,315 мл                    | N <sub>2</sub> (22°/730 мм)                         |         |
| 7,475 мг     | »         | 0,392 мл                    | N <sub>2</sub> (22°/718 мм)                         |         |
| Найдено %:   |           | As 31,47, 31,59;            | N 5,64, 5,74  |         |
| Вычислено %: |           | N (считая на 3As — 3N) 5,88 |   |         |

Мы не пытались определять молекулярный вес полученных соединений, так как они не растворимы в подходящих растворителях, а определение по восстановительному эквиваленту дало бы очень ненадежные результаты из-за возможной примеси соединений оксидного типа, для количественного определения которых в данных случаях нет подходящего метода. Однако по аналогии с сальварсаном вряд ли можно сомневаться в наличии у описанных соединений конечных групп.

### Выводы

1. Получены смешанные арсеносоединения необъяснимого, со старой точки зрения, состава.
2. Получение таких соединений является наглядным подтверждением их полимерной структуры.

Всесоюзный научно-исследовательский  
химико-фармацевтический институт  
им. С. Орджоникидзе

Поступило  
27 XII 1949

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Герм. патент № 251104, 16 IV 1911, Frdl, 11, 1070. <sup>2</sup> М. Я. Крафт и И. А. Башук, ДАН, 65, № 4 (1949); М. Я. Крафт и В. В. Катыхкина, ДАН, 66, № 2 (1949).