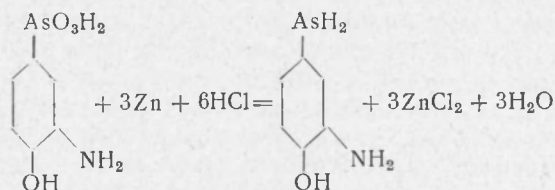


М. Я. КРАФТ, Е. Б. АГРАЧЕВА и Е. Н. СЫТИНА

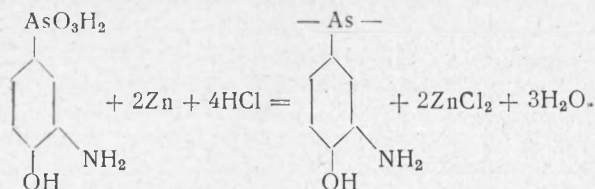
НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРГОМОЛОГОВ САЛЬВАРСАНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 11 VI 1954)

Как известно, сальварсан получается восстановлением 3-амино-4-оксифениларсиновой кислоты. В литературе описано применение ряда восстановителей: гидросульфит натрия ⁽¹⁾, фосфорноватистая кислота ⁽²⁾, хлористое олово ⁽¹⁾ и электрохимические методы восстановления ⁽³⁾. Практически используется только метод восстановления при помощи гидросульфита натрия. Однако этот метод имеет ряд недостатков, из которых основным, с нашей точки зрения, является то, что получающийся при этом сальварсан загрязнен примесями сульфокислот сальварсана ⁽⁴⁾ и соединениями арсенсульфидного типа ⁽¹⁾. Кроме того, этот метод требует применения очень большого избытка гидросульфита натрия — в несколько раз больше, чем это следует по теории. Так как для восстановления 3-амино-4-оксифениларсиновой кислоты оказались пригодными довольно разнообразные восстановители, нам представлялось, что для этой реакции можно применить и цинковую пыль. До настоящего времени никто не интересовался такой возможностью получения сальварсана, повидимому, потому, что при этом восстановление легко может пройти дальше, с образованием 3-амино-4-оксифениларсина ⁽⁵⁾



Однако, если применять меньшее количество цинка, то реакция должна пройти с образованием сальварсана *:



Проведенные опыты показали полную возможность получения таким образом сальварсана; оказалось только удобнее применять не соляную кислоту, а серную, при этом после охлаждения реакционного раствора выпадает чистая сернокислая соль сальварсана. Восстановление проте-

* Для упрощения уравнения реакции в молекуле сальварсана опущены коэффициент полимеризации и конечные группы.

кает только в присутствии J^I . Так как при недостатке или избытке восстановителя выход сальварсана падает, в первом случае из-за неполноты восстановления, а во втором за счет образования 3-амино-4-оксифениларсина, то при проведении реакции необходимо следить за ходом восстановления. Точнее всего это осуществляется следующим образом: из реакционного раствора отбирают пробу 25 мл, смешивают ее с 75 мл спирта и отфильтровывают выпавшие сернокислые соли (сальварсана и цинка). В этих условиях соли высших и низших степеней восстановления остаются в растворе. Фильтрат разбавляют 200 мл H_2O и оттитровывают 0,1 N J_2 ; при таком контроле реакции восстановления расход иода сперва возрастает (образование «оксида»), затем начинает падать и, когда восстановление доходит до сальварсана, фильтрат иода почти не потребляет; при дальнейшем восстановлении расход иода опять увеличивается. Необходимым условием является быстрое проведение реакции восстановления, не дольше 1 часа — в противном случае сальварсан загрязняется продуктами гидролитического распада и получается красно-коричневого цвета.

Пример. В разбавленной серной кислоте (2000 мл H_2O , 285 мл 96% H_2SO_4) растворяют 116 г 3-амино-4-оксифениларсиновой кислоты (0,5 г-мол.) и 3 г KJ. Раствор нагревают до 58—60° и при хорошем перемешивании, небольшими порциями добавляют 100 г цинковой пыли (95% Zn). Реакция протекает с выделением тепла, почему реакционный раствор необходимо охлаждать, поддерживая его температуру в пределах 55—60°. После прибавления цинковой пыли по вышеописанной пробе на фильтрат расходуется 4,5 мл 0,1 N J_2 . После добавления еще 11 г цинковой пыли на фильтрат расходуется 2,8 мл 0,1 N J_2 . Раствор охлаждают, добавляют 750 г льда и через 2 часа отфильтровывают выпавшую сернокислую соль сальварсана. Промывают сперва 1% H_2SO_4 до отрицательной реакции на Zn^{++} , затем водой до слабо кислой реакции на конго и затем последовательно спиртом и эфиром. Сушат в вакууме над H_2SO_4 . Светложелтый порошок. Выход 112 г — 93,4% теории.

Найдено %: As 29,22; 29,32; 29,20; среднее 29,25. Иодное число: 15,42; 15,45; 15,43, среднее 15,43. Полученная сернокислая соль «оксида» не содержит. $J_k = 74,91 \cdot 2 \cdot 15,43 : (29,25 \cdot 10) = 7,93$.

Величина иодной константы ⁽⁶⁾ показывает, что этот метод восстановления дает высокомолекулярный сальварсан, примерно такой же, какой получается при восстановлении фосфорноватистой кислотой. Интересно, что величину иодной константы сальварсана не удается снизить путем применения для восстановления 3-амино-4-оксифениларсиновой кислоты недостаточного количества цинковой пыли — при этом только уменьшается выход сальварсана, а иодная константа его остается неизменной. Получить менее полимеризованный сальварсан удастся только при применении для восстановления 3-амино-4-оксифениларсиновой кислоты цинк-свинцовой или лучше цинк-оловянной пары. При соотношении $Zn : Sn = 2 : 1$ получается сальварсан с $J_k = 7,73$, а при соотношении $1 : 2$ $J_k = 7,63$. Восстановление медно-цинковой парой или парой цинк — платина не протекает; наблюдается только энергичное выделение водорода, что, очевидно, связано с малой величиной перенапряжения водорода на этих металлах (Zn 0,72 в; Pb 0,42 в; Sn 0,45 в, Cu 0,34 в и Pt 0,30 в).

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

Поступило
27 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. Ehrlich, A. Bertheim, Ber., 45, 761 (1912). ² R. G. Faragher, F. L. Pyman, J. Soc., 117, 377 (1920). ³ Г. А. Кирхгоф, О. И. Корзина, Герм. патент № 592869. ⁴ H. King, J. Soc., 119, 1108, 1415 (1921). ⁵ Герм. патент № 251571; Frl., 11, 1043 (1912). ⁶ М. Я. Крафт, И. А. Башук, ДАН, 65, 509 (1949).