

芳香族二アルシン酸 及び その 還元生成物に就て (第一報)

フェニレン 二アルシン酸の合成と 其の 還元生成物

中 田 久 和

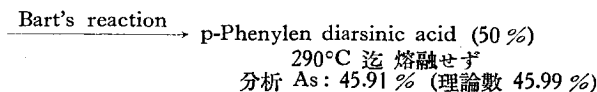
有機金属化合物中 最も應用上の興味を有し 従つて 最も多く 研究のなされたるものは 砒素化合物であつて、已に 合成された化合物の数は 4,000 を超えてゐる。之等は 醫療上に廣い應用價値を有する 他 化學兵器としても 重要性を持つものである。従つて 今日迄に知られた化合物のみに満足せず、各々の目的に對して より有效な性質を具備せる 新化合物を合成發見せんとする試みが 諸所で行はれつゝある。しかしその 性狀が 相當に興味あるべきものと思考されるもので 尙 研究に着手されてゐないものも多くある。1 Benzene 核中に 2 個 或は 其れ以上の 砒素原子を有する化合物の如きは 即ち それであるが、今日迄 之等に關しては 僅少の斷片的記録 乃至は 極特殊なる物質の記載を見るのみである。著者は 即ち これ等一群の未知の化合物を合成し その 一般的 乃至 各個の性狀に關する知見を擴めんとした。一般に砒素化合物の應用的興味は 5 價の化合物よりも 3 價の化合物にあるのであるが 合成上よりは 先づ 5 價のものを作り、之を 還元して 各楷程の 3 價化合物となすを便とする。著者は先づ この一群の化合物に就いて 一般的 豫備知識を得るため 最も 簡單なる形の Phenylendiarsinic acid を選び その 3 種の異性體を合成し、次に これを還元して得らるゝ 各種の新化合物について その 性質を究明した。

Phenylendiarsinic acid の合成

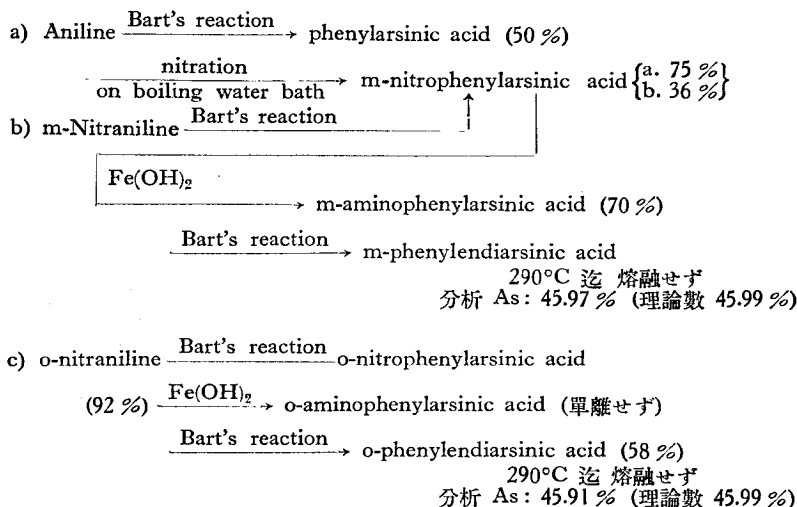
3 種の異性體を 夫々次に示す順序を以て合成した。

1. p-Phenylendiarsinic acid :—

Aniline $\xrightarrow{\text{Béchamp's reaction}}$ arsanilic acid (28 %)



2. m-Phenylendiarsinic acid : —



Bart の反應を行ふに際しては 觸媒を用ひず Schmidt⁽¹⁾, Bart⁽²⁾等の研究を参考とし alkali 度を調節する事によつて 良好なる結果を得た. m-phenylendiarsinic acid を作るために Aniline を用ひる事は nitraniline を用ふるに比し 出發體の單純, 操作の簡單なる點よりして 遙に 勝る所がある. o-phenylendiarsinic acid 合成の中間體なる o-aminophenylarsinic acid を單離する事は その操作 繁雜で 且つ そのため 收量の低下を來すから 實際合成上は o-nitrophenylarsinic acid の還元反應液をそのまま diazo 化反應の操作に移し 何等の障害なく良好なる結果を得た.

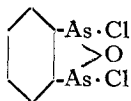
Arsinehalide

Arsinehalide に屬するものとしては Kalb⁽³⁾により o-phenylene-diarsinoxchloride (I) が唯一つ 知られてゐる. 著者は diarsin tetrachloride (II) を作るため 各, di-

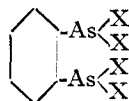
(1) H. Schmidt: Ann. **421**, 159 (1920).

(2) H. Bart: Ann. **429**, 55 (1922).

(3) L. Kalb: Ann. **423**, 74 (1921).



I



II

arsinic acid の濃鹽酸溶液を微量の沃素加里の存在に於て 亞硫酸瓦斯を以て處理した。この時 meta 及び para のものでは tetrachloride を生じたが ortho に於ては Kalb の記載の如く oxychloride のみを得る事を認めた。更に bromide, iodide を得るためには 各、chloride の alcohol 溶液を臭化曹達 或は 沃化曹達の 飽和水溶液に注入するか又は 無水溶媒中に於て 兩者を混和する事により 容易に 目的を達し得た。これ等の新化合物は すべての有機溶媒に易溶性であつて、水 特に Alkali により Arsenious acid 乃至 Arsenite となり、硫化水素により Sulfide となる。phenyl-dihalogenated arsine が惡臭を放つに對し 之等 2 個の dihalogenated arsine 基を有する化合物は無臭なるを特徴とする。

化 合 物	色・結晶	融 點 (沸 °C)	分 析	
			實 驗 數 %	理 論 數 %
p-phenylen diarsine tetrachloride	無色 柱狀	95	As : 40.71	40.76
" " " bromide	" 板狀	111	Cl : 38.03	38.56
" " " iodide	黃色 針狀	151—153	Br : 58.01	58.59
m- " " chloride	無色 液體	(180 at 5 mm.)	I : 68.68	69.20
" " " bromide	" 柱狀	49	Cl : 38.06	38.56
" " " iodide	黃色 針狀	101	Br : 58.34	58.59
o- " oxy chloride	無色 板狀	148—149	I : 69.20	69.20
" " " bromide	" 板狀	176—178	As : 47.81	47.92
" " " iodide	黃色 板狀	185	Cl : 22.47	22.67
			Br : 39.35	39.78
			I : 50.52	51.21

Diarsine oxide 及び Diarsenious acid

phenylendiarsineoxide は 前述の如く 相當の Arsinehalide を 水 特に Alkali を以て 處理して得らるゝ他 diarsinic acid の水溶液に 微量の沃度加里の存在に於て 亞硫酸瓦斯を通じて 直接還元生成される。茲に 出來た化合物は 一度 苛性アルカリに溶解し これより鹽酸を以て析出せしめると Arsenious acid $R\text{-As(OH)}_2$ の形で

遊離される事が 分析結果より知られる。しかし この形は 不安定であつて 真空乾燥器中に於て 徐々に水分を失ひ $R-As(OH)_2 \rightarrow R-AsO + 2H_2O$ の變化を起す。しかし meta-, para- のものに於ては 完全なる $R-AsO$ に達せしむるには $150-160^\circ C$ の高温を要するが ortho のものは 最も 不安定であつて 易溶性の Arsenious acid の水溶液を長く蒸沸するのみで 難溶性結晶塊狀の Arsenoxide となつて析出する。一般に Arsenious acid の遊離は Nitro 基 及び Carboxyl 基が 同一核中に 1 個のみ存在する時に見らるゝ異例であるとされてゐたが、今 茲に diarsenious acid が遊離された事により Nitro 基 Carboxyl 基の他 Arsineoxide 基 夫 自身が 同一核中に 2 個存在する時は 相互に影響して Arsenious acid の形で 遊離を可能ならしめる事を 知り得た。何れも 苛性アルカリ、濃硫酸に易溶、温水には 僅に 可溶にして 有機溶媒には 殆ど不溶 只 o-phenylendiarsenious acid のみは 有機溶媒に 非常によく溶解す。濃鹽酸により chloride となり 硝酸、過酸化水素により diarsinic acid となる。空氣酸素によつても 酸化を受けるが その 速度は 非常に緩慢である。

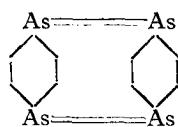
化 合 物	色・結晶形	融 點	分 析 (As)	
			實 驗 數 %	理 論 數 %
p-phenylendiarsenious acid	無色 板狀	290° 以上	50.70	50.99
m- "	" 針狀	"	50.81	"
o- "	結晶性 粉末	160° 頃半融	50.90	"
p-phenylendiarsineoxide	"	290° 以上	57.87	58.12
m- "	"	"	57.61	"
o- "	"	280° 頃半融	57.71	"

Arseno 化合物

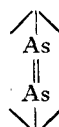
Lieb 及び Wintersteiner⁽¹⁾は p-, m-, 及び o-phenylen diarsinic acid を $200-235^\circ$ に於て 亞磷酸を以て還元した時 或は その 水溶液を 次亞磷酸を以て煮沸した時 黃色粉末を生じ、其れが III 又は IV に相當する Arseno 化合物なりと報告してゐる。

(1) H. Lieb: Ber. **54**, 1511 (1921).

H. Lieb & O. Wintersteiner: Ber. **56**, 425 (1923).



III



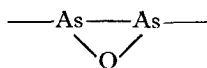
IV

しかし その 分析結果は 與へられたる式に對して 餘りに大なる差異があり、その完全なる説明は出來てゐない。又 Bart⁽¹⁾は p-phenylendiarsinic acid を Na-hydrosulphite 又は 次亞磷酸を以て還元する時 黄色化合物を生ずる事を報告して居るが、その 詳細は 發表してゐない。従つて この黄色化合物の本質は 充分明かにされたものとは云ひ得ない。

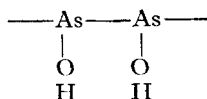
著者は 先づ p-phenylene diarsinic acid を Na-hydrosulphite 又は 次亞磷酸を以て還元せるに 100° に於て 黄色化合物を得た。此の物は すべての溶媒に不溶であり、290° 迄 變化せず。酸化剤により Arsinic acid となり、沃素によつては 水の存在に於ては Arsinic acid となり、無水溶媒中にては 加成物を作る。之等より見る時は 一見 Arseno 化合物なる事は明かであるが 分析の結果 砷素の量が 理論數に對し 餘り大なる差異を有したから 更に 還元の完全を期するため 次表に擧げる様な 各種の方法を以て還元を行つた。其の結果 3. 4. 5. 7 の方法によつて出來たものは 完全なる乾燥状態に於て 空氣中自然發火をなす事を知つた。その性質は 前研究者の記載には全く見ない特性である。しかも 各の 砷素の百分率の多少は 發火性に何等關係なく何れも理論數に 大なる差異を示してゐる Monoarsenobenzene が 發火性⁽²⁾を有する事から見て 發火性を有するものが III 又は IV に相當する眞の Arseno 化合物なる事は 想像して過誤なきものとも思はれるが、砷素量の小なる點については (1) 精製不能により 不純物の混入 (2) 操作中の部分的空氣酸化の他 (3) 還元が 中途に止り 窒素化合物に於ける Azoxy に比すべき 未知の V 式の如き化合物、又は その變形と見るべき VI 式(この形のものは 1 例あり)の如き化合物が存在するに非ざるか等の事が 考慮される。

(1) H. Bart: Ann. **429**, 89 (1922).

(2) Maschmann: Ber. **59**, 1142 (1926).



V



VI

この間の事實を明かにするためには此の化合物の沃素に對する反應の究明等最も役立つものと考へられる。著者は之等に関し研究續行中なるも未だ發表の期に達してゐない。次回に追つて報告す。

被還元物	還元方法	發火性	砒素 %	
			實驗數	理論數
p-phenylen di-arsinic acid	Na-hydrosulfite により煮沸 重湯煎上	—	51.78	66.35
"	hypophosphorous acid により煮沸 重湯煎上	—	58.40	"
"	同上 KI 添加	+	57.83	"
"	hypophosphorous acid により直火煮沸	+	—	"
"	同上 KI 添加	+	59.67	"
p-phenylen di-arsine oxide	hypophosphorous acid により煮沸 重湯煎上	—	60.06	"
"	NaOH 溶液とし 水銀極を以て 電解還元す	+	—	"
m-phenylen di-arsinic acid	hypophosphorous acid により KI 添加直火煮沸	+	61.42	"
o- "	"	—	62.08	"