

КОМПЛЕКСЫ И ПРОДУКТЫ КОНДЕНСАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ РЯДА ПИРАЗОЛОНА С КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Ф. З. ГОРФИНКЕЛЬ

(Представлено профессором доктором химических наук Б. В. Троновым)

Антипирин и пирамидон являются аналитическими реагентами [2, 3, 7] на висмут, свинец, кобальт, цинк, кадмий, ртуть, редкие элементы. Но особенно широкое применение в аналитической практике [4, 5] получили конденсированные производные антипирина с различными альдегидами типа дихлоргидрата 4,4-диантипиринил-алкил-(арил)-метана. Нами синтезированы некоторые продукты конденсации антипирина с альдегидами и кетонами предельного и ароматического рядов и изучены закономерности данной реакции [9]. Выяснена зависимость реакции конденсации от характера углеводородных радикалов в молекулах альдегидов и кетонов, а также от наличия метоксильной группы, атома водорода, эфирного кислорода в кольце. Особенно снижается активность карбонильной группы в присутствии фенильных радикалов (табл. 2). В литературе известны также комплексы антипирина с некоторыми карбоновыми кислотами как салипирин, ацетосалипирин и др. Они являются лекарственными веществами и могут, по-видимому, найти применение и в качестве аналитических реагентов. Можно полагать, что реакция комплексообразования производных пиразольного ряда с карбоновыми кислотами может быть использована для выделения некоторых групп кислородсодержащих органических соединений из смесей с другими соединениями [1, 6, 8]. Нами изучены некоторые закономерности реакции комплексообразования антипирина и пирамидона с различными карбоновыми кислотами ароматического ряда, некоторыми высшими жирными кислотами дикислотами и диоксикислотами. Изученные нами комплексы антипирина и пирамидона с карбоновыми кислотами выделялись из расплавов. Расплавы получались при температуре 75–140°. Полученные комплексы перекристаллизовывались из подходящих растворителей, чаще из эфира и анализировались на процентное содержание азота по способу Кьельдаля, содержание компонентов, молекулярный вес. Молекулярный вес определялся криоскопическим способом, также определялась растворимость комплексов в различных растворителях. Комплексы получались с выходом 65–93%. Комплексы пирамидона с карбоновыми кислотами кристаллизовались значительно быстрее, чем комплексы антипирина с теми же соединениями. Растворимость комплексов определялась: в воде, спирте, эфире, бензоле, толуоле, уксусной кислоте при температуре 16–18° и при нагревании. Большая часть полученных комплексов антипирина и пирамидона (табл. 1) растворялась в воде, спирте, бензоле, значительно хуже в эфире. При взаимодействии антипирина и пирамидона с карбоновыми кислотами должны получаться комплексы типа аммониевых солей. В зависимости от природы исходных веществ полученные комплексы распределяются по следующим типам: 1:1; 2:1. Результаты синтезов сведены в табл. 1.

Обсуждение результатов

Результаты опытов с карбоновыми кислотами показывают, что особенно хорошо дают комплексы дикислоты и оксидикислоты. Наличие в

Таблица 1

Комплексы антипирина и пирамидона с ароматическими кислотами, некоторыми высшими жирными кислотами, дикислотами и оксидикислотами

№№ п/п	Исходные вещества в г.		Процент содержания азота		Состав комплекса	Молекулярный вес	
			вычислено	найдено		вычислено	найдено
	1	2	3	4	5	6	7
1.	Антипирин 2	Бензойная кислота 1,3	9,00	8,45	1:1	310	312
2.	Пирамидон 2	Бензойная кислота 1,056	11,9	11,5	1:1	353	335
3.	Пирамидон 3	О-окси-бензойная кислота 1,78	11,4	11,1	1:1	369	351
4.	Пирамидон 3	М-окси-бензойная кислота 1,78	11,4	11,6	1:1	369	348
5.	Антипирин 3	М-амино-бензойная кислота 2,19	12,9	12,6	1:1	325	344
6.	Пирамидон 4	М-амино-бензойная кислота 2,3	15,2	14,95	1:1	368	354
7.	Антипирин 2	М-иод-бензойная кислота 2,63	6,4	6,1	1:1	436	—
8.	Пирамидон 4	М-иод-бензойная кислота 4,26	8,7	8,7	1:1	479	452
9.	Антипирин 2	Пара-аминосалициловая кислота 1,62	12,3	11,7	1:1	341	—
10.	Пирамидон 2	Пара-аминосалициловая кислота 1,32	14,58	14,3	1:1	384	—
11.	Антипирин 3	Анисовая кислота 2,42	8,23	8,57	1:1	340	312 из укс. кислоты
12.	Антипирин 3	Ванилиновая кислота 2,68	7,84	7,52	1:1	358	347
13.	Антипирин 3	Коричная кислота 2,3	8,33	8,56	1:1	356	—
14.	Пирамидон 4,97	Коричная кислота 3,15	11,08	11,36	1:1	379	390
15.	Пирамидон 1,17	Пара-нитрокоричная кислота 1,2	13,17	12,82	1:1	425	—
16.	Пирамидон 2,3	Гидрокоричная кислота 1,5	11,0	10,9	1:1	381	—
17.	Пирамидон 3	Крононовая кислота 1,1	13,2	12,9	1:1	317	282
18.	Антипирин 3	Крононовая кислота 1,37	10,2	9,85	1:1	274	256
19.	Пирамидон 4	№—фенил антраниловая кислота 3,67	12,6	12,5	1:1	442	—
20.	Антипирин 4	Олеиновая кислота 6,0	—	—	—	—	—
21.	Пирамидон 4	Олеиновая кислота 4,8	8,19	7,82	1:1	513	503
22.	Антипирин 4	Пальмитиновая кислота 5,4	6,3	6,7	1:1	444	429
23.	Пирамидон 4	Пальмитиновая кислота 4,4	8,02	8,50	1:1	487	481
24.	Антипирин 4	Фталевая кислота 1,76	10,3	10,5	2:1	542	533

1	2	3	4	5	6	7	8
25.	Пирамидон 4	Фталевая кислота 2,90	10,58	11,0	1:1	397	380
26.	Пирамидон 4	Фталевая кислота 1,45	13,37	13,0	2:1	628	585
27.	Антипирин 3	Щавелевая кислота 1	11,15	11,56	2:1	502	524
28.	Пирамидон 4	Щавелевая кислота 1,09	14,28	14,10	2:1	588	596
29.	Антипирин 2	Янтарная кислота 0,63	11,33	11,28	2:1	494	485
30.	Пирамидон 2	Янтарная кислота 0,51	14,48	14,3	2:1	580	559
31.	Антипирин 3	Адипиновая кислота 1,17	10,72	10,74	2:1	522	512
32.	Пирамидон 4	Адипиновая кислота 1,28	13,8	14,1	2:1	609	595
33.	Пирамидон 4	Адипиновая кислота 2,53	11,6	11,55	1:1	377	353
34.	Пирамидон 2	Виноградная кислота 0,73	13,33	13,03	2:1	630	650
35.	Антипирин 2	Виноградная кислота 0,8	10,3	9,9	2:1	544	529
36.	Антипирин 3	Лимон кислота 1,17	10,85	10,90	3:1	774	789
37.	Пирамидон 3	Лимон. кислота 0,99	13,92	13,62	3:1	903	889
38.	Антипирин 2	Фумаров. кислота 0,53	11,13	10,9	2:1	492	498
39.	Пирамидон 2	Фумаров. кислота 0,5	14,56	14,28	2:1	578	565
40.	Антипирин 2	Мезаконовая кислота 0,7	11,6	11,29	2:1	506	518
41.	Пирамидон 2	Мезаконовая кислота 0,56	14,19	13,68	2:1	592	578
42.	Пирамидон 2	Цитраконовая кислота 0,56	14,19	13,83	2:1	592	570

Состав и свойства конденсированных производных антипирина с альдегидами и кетонами предельного и ароматического рядов

№ № п. №	Название конденсированного производного	Процент содержания азота			Состав конденси- рованного производного			Полученное соединение
		вычис- лено	най- дено	вычис- лено	Пограче- но	г. №а ОН	в-ва	
1	2	3	4	5	6	7		
1.	Антипирин-Ванилин	10,25	10,01	0,0137	0,0069		Монохлоргидрат 4,4' диантипирил 4-метокси-3-оксифенил-метана	
2.	Антипирин-фурфурол	11,40	10,97	0,0152	0,0076		Монохлоргидрат 4,4' диантипирил фурил- метана	
3.	Антипирин-анисовый альдегид	10,55	11,10	0,0141	0,0070		Монохлоргидрат 4,4' диантипирил пара- метокси-фенил-метана	
4.	Антипирин-м-нод бензальдегид	8,9	8,58	0,0120	0,0063		Монохлоргидрат 4,4' диантипирил м-нод- фенил-метана	
5.	Антипирин-гептаналь	10,0	9,8	0,0146	0,0143		Дихлоргидрат 4,4' диантипирил-гептана	
6.	Антипирин-изовалерья хлорный — альдегид	10,8	11,0	0,0154	0,0155		Дихлоргидрат 4,4' диантипирил-изобутил- метана	
7.	Антипирин-ацетон	11,40	11,33	0,0163	0,0164		Дихлоргидрат 4,4' диантипирил-диметил- метана	
8.	Антипирин-бутанон	11,13	11,34	0,0158	0,0159		Дихлоргидрат 4,4' диантипирил-метил- этил-метана.	
9.	Антипирин-ацетофенон	10,12	10,00	0,0146	0,0143		Дихлоргидрат 4,4' диантипирил-метил- фенил-метана.	
10.	Антипирин-бензофенон	9,40	1,0	0,0130	—		Продукта конденсации не образовалось	
11.	Антипирин-м-нод-бензофенон	7,55	0,1	0,0108	—		То же.	

радикале карбоновой кислоты галогена в мета-положении по отношению к карбоксильной группе, ОН в орто-мета положении, комбинаций нескольких функциональных групп, как аминогруппа и гидроксил, двух карбоксильных групп, двойной связи на характер комплексообразования антипирина и пирамидона с карбоновыми кислотами не влияет. Благодаря более сильным основным свойствам пирамидона кристаллизация его комплексов с карбоновыми кислотами протекает значительно быстрее. Поэтому пирамидон можно рекомендовать как сильный комплексообразователь для выделения карбоновых кислот ароматического ряда некоторых высших жирных кислот и дикислот алифатического ряда из смесей с другими, кислородсодержащими органическими соединениями. В продуктах конденсации антипирина с альдегидами наличие метоксильных групп, атома иода, эфирного кислорода в кольце ослабляет основные свойства и приводит к образованию не дихлоргидратов 4, 4¹ диантипирил-алкил-(арил)-метана, а монохлоргидратов 4, 4¹ диантипирил-алкил-(арил)-метана. Характер конденсации антипирина с альдегидами и кетонами предельного и ароматического рядов одинаков, но полученные продукты конденсации обладают различными физическими свойствами, например, растворимостью, что приводит к изменению методики выделения полученных производных.

Выводы

1. Получено 42 комплекса антипирина и пирамидона с карбоновыми кислотами.
2. Выяснено влияние состава и строения карбоновых кислот на их способность к комплексообразованию с антипирином и пирамидоном и на свойства полученных комплексов.
3. С альдегидами предельного и ароматического рядов получено 9 конденсированных производных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фиалков Я. А. VI Собрание по химии комплексных соединений (тезисы), 63—65, 1953.
2. Живописцев В. П. ЖОХ 21, вып. 3, 481—485, 1951.
3. Живописцев В. П. Ученые записки Молотовского университета, 6, вып. 3, 17—21, 1951.
4. Живописцев В. П. ж. Прикл. химии, 26, вып. 3, 385—386, 1953.
5. Nature (англ.) 171, № 4345; 266, 1953.
6. Гусев С. Н. и Бейлес Р. Г. ж. Акад. хим. 7, вып. 4, 219—225, 1952.
7. Терентьева Е. А. ж. Успехи химии, 26, вып. 9, 1025, 1957.
8. Терентьев А. П. и Потапов М. В. ж. Успехи химии, 26, вып. 10, 1169, 1957.
9. Горфинкель Ф. З. Известия Томского политехнического института, 83, 138—143, 1956.

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОТМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.:	Строка	Напечатано	Следует читать
7	11	электронсодонорные	электронсодонорные
21	11	кислые фенолы	кислые нитрофенолы, фенолы
22	15	сульфодилизин	сульфодимезин
33	22	азотроизводимых	азотроизводных
33	7	акильных	алкильных
37	3	п-ацетаминобензальдегиду	п-ацетаминобензальдегида
38	23	сукциноксидизы	сукциноксидазы
39	21	интенсивные	интенсивно
48	16	метаборнокислотного	метаборнокислого
49	12	анилинуксусная	анилин+уксусная кислота
79	6	хлорновыи	хлорный
93	2	до трех почти	до трех часов почти
103	4	с формальдегидом:	с формальдегидом,
104	9	Сульфат	Сульфит
118	11	ПН	АН
126	15	20—30	20—23
127	1	углем	угля
127	6	приведенных	приведенных
129	16	при температурах	при различных температурах
132	12	разделенный	раздельный
164	4	летучие горючие	летучие на горючую массу
169	9	давления и максимум»	давления» и максимум
169	10	исходящую	нисходящую