ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
ИНСТИТУТА имени С. М. КИРОВА

Том 112 1963

КОМПЛЕКСЫ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛОНА С НЕКОТОРЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Ф. З. ГОРФИНКЕЛЬ

(Представлено проф. докт. хим. наук Л. П. Кулевым)

В предыдущих работах нами изучена реакция комплексообразования производных пиразолона-антипирина и пирамидона с карбоновыми кислотами ароматического ряда, некоторыми высшими жирными кислотами, дикислотами, Na-солями карбоновых и ароматических сульфокислот. Все указанные соединения образуют комплексы с антипирином и пирамидоном состава 1 : 1 ; 2 : 1. Эти комплексы в большинстве случаев имеют строение аммониевых солей [2]. Исходя из структуры антипирина и пирамидона (наличие группы — N—CH_3 и соответственно — N—CH_3 и $N\begin{smallmatrix}-CH_3\\-CH_3\end{smallmatrix}$, мы считали возможным химическое взаимодействие галогенобензолов с антипирином и пирамидоном. Известно, что галогеноорганические соединения бензольного ряда с галогеном при углероде бензольного кольца трудно поддаются действию щелочей, алкоголятов, аминов и др. соединений, но в присутствии металлов легко отдают галоген.

Б. В. Тронов и М. И. Бардамова дают интересное объяснение этому факту с электронной точки зрения [1]. Они полагают, что фенильный радикал оттягивает электроны от атома галогена, благодаря чему образуется положительный избыточный заряд на галогене, который затем оттягивает электроны, легко отдаваемые металлом [1]

$$C_6H_5:\ddot{\underset{..}{X}}: + :Mg \longrightarrow (C_6H_5:)^- + :\ddot{\underset{..}{X}}: + Mg^+$$

Если же вместо валентных электронов металла, которые совсем уходят от своего атома, к молекуле галогенобензола притягивается пара электронов аминного азота —N—CH_3, —$N\begin{smallmatrix}-CH_3\\-CH_3\end{smallmatrix}$, то процесс ограничивается комплексообразованием. Нами изучено действие антипирина и пирамидона на иод, бром, хлорбензол.

Мы считали также интересным выяснить возможность взаимодействия антипирина и пирамидона с некоторыми многоядерными углеводородами, в частности с дифинилом и дифениловым эфиром. Если комплексы антипирина и пирамидона имеют характер аммониевых солей,

Таблица 1

№ пп.	Исходные вещества в г		%, N		% галогена		Растворимость						Молекулярный вес		Ионизированный галоген
			вычислено	найдено	вычислено	найдено	вода	спирт	эфир	бензол	толуол	ацетон	вычислено	найдено	
1	Пирамидон 3,0	Иодбензол 9,5	9,65	9,37	29,2	28,8	раств. нагр.	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	435	415	не обнаружен
2	Антипирин 3,0	Бромбензол 9,0	8,11	8,61	23,7	23,5	раств. нагр.	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	345	337	„
3	Пирамидон 3,015	Бромбензол 9,0	10,8	10,48	20,6	20,1	раств. нагр.	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	388	370	„
4	Антипирин 3,0	Хлорбензол 9,0	9,3	9,1	11,8	11,4	раств. нагр.	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	300	291	„
5	Пирамидон 3	Хлорбензол 9	12,2	12,6	10,3	10,1	раств. нагр.	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	343	330	„

Таблица 2

№ пп.	Исходные вещества в г		Условия синтеза	%, N		Растворимость						Состав комплекса		
				вычислено	найдено	вода	спирт	эфир	бензол	толуол	диоксан	вычислено дифенила в 1 г получ. соед.	найдено дифенила в 1 г получ. соед.	мол. соотношение компон.
1	Антипирин 4	Дифенил 3,27	Смесь расплавлялась на водяной бане при температуре 75—80°	8,18	7,8	раств. нагр.	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.	0,45	0,4405 Т. плав. 69°	1 : 1
2	Пирамидон 4	Дифенил 2,7	Смесь расплавлялась на водяной бане при температуре 75—80°	10,9	10,67	раств. нагр.	раств.	раств	раств.	раств	раств.	0,40	0,3813, Т. плав. 68°	1 : 1
3	Антипирин 3	Дифениловый эфир 3,27	Смесь расплавлялась на водяной бане при температуре 65°	7,80	7,75	раств.	раств.	раств.	раств.	раств	раств.	дифенил эфира 0,47	0,4550	1 : 1

то при реакции с дифенилом и с дифениловым эфиром вряд ли возможно химическое взаимодействие, кроме проявления сил Ван-дер-Ваальса (связи порядка 0,1—1 $\frac{ккал}{гмоль}$ с образованием молекулярных комплексов), подобно комплексам мочевины с предельными углеводородами [3, 4, 5]. Исходные соединения (антипирин, пирамидон, дифенил, галогенобензолы и др.) имели константы, соответствующие литературным данным. Полученные нами комплексы антипирин—дифенил, антипирин—дифениловый эфир могут быть отнесены к молекулярным соединениям; процесс комплексообразования может протекать в данном случае только за счет проявления сил Ван-дер-Ваальса.

Экспериментальная часть

Получение комплексов антипирина и пирамидона с галогенобензолами. 3—5 *г* антипирина или пирамидона смешивали с 9—15 *г* иод-бром-хлорбензола в колбе объемом в 75 *мл*, снабженной обратным воздушным холодильником. Смесь нагревали на глицериновой бане при температуре 100—120° в течение 2—2,5 часов. Выпавший из охлажденного раствора осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством эфира и высушивали на воздухе. Полученное соединение анализировали на содержание азота по Кьельдалю и на содержание галогенов сплавлением с металлическим натрием в бомбочке. Молекулярный вес определялся криоскопическим способом из бензола. Определялась также растворимость в различных растворителях (спирте, эфире, бензоле, толуоле, ацетоне). Для доказательства того, что в полученном соединении не происходит валентной реакции амино-групп $-\underset{|}{N}-CH_3$, $-N=\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ с галогено-бензолами, определялось так же наличие ионизированного галогена по фольгарду в азотнокислой среде. Ионизированного галогена в полученных соединениях не было обнаружено. На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что комплексы антипирина и пирамидона с хлор-бром-иодбензолами имеют состав 1 : 1.

Получение комплексов антипирина и пирамидона с дифенилом и дифениловым эфиром

Комплексы антипирина и пирамидона с дифенилом и дифениловым эфиром получались из расплавов при температуре 65—80°. Полученные соединения перекристаллизовывались из эфира и анализировались на содержание азота и растворимость комплексов в различных растворителях. Определялся также состав комплексов.

Определение состава комплекса. 1-е полученное соединение растворяли в 40 мл дистиллированной воды и кипятили в течение 5 минут, затем охлаждали и отфильтровывали выпавший осадок, предварительно промыв его несколько раз водой. Осадок высушивали на воздухе, взвешивали и определяли температуру плавления. Полученные данные сведены в табл. 2.

Выводы

1. Получены комплексы антипирина и пирамидона с иод-бром-хлорбензолами состава 1 : 1.

2. Доказана возможность комплексообразования антипирина и пирамидона с дифенилом и дифениловым эфиром.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Троновой М. Н. Бардамова. Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, т. III, в. 1, 34, 1959.

2. Ф. З. Горфинкель. Доклады первой Всесоюзной конференции по химии органических комплексных соединений. Издательство Томского госуниверситета, 1959.

3. В. Хюккель. Теоретические основы органической химии. М.-Л., 1955.

4. Б. Т. Брукс, С. В. Бурд, С. С. Кутц и Л. И. Шмерлинг. Химия углеводородов нефти. Гостоптехиздат, 1958.

5. Ben en. F. An ew. Chem. 63, 207, 1951.

6. Г. Б. Фрейдлин. ж. Прикладной химии, т. 29, вып. 6, 1956.