

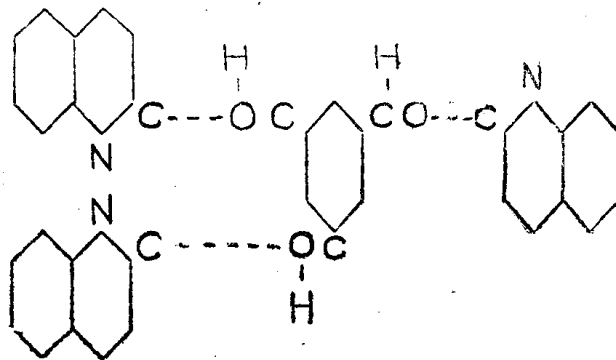
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ФЛОРОГЛЮЦИНХИНОЛИНА С СОЛЯМИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

МОЛОДЫХ И. И. и КОЗЛОВСКАЯ Г. В.

При исследовании комплексов гидрохинон—и резорцинхинолина с минеральными солями [1] оказалось, что некоторые из них, а именно комплексы с хлоридами ртути и висмута, обладают высокими терапевтическими свойствами при применении их для лечения некоторых кожных болезней. Это обстоятельство побудило нас продолжать работу по исследованию тройных комплексов, в состав которых входят фенолы. В настоящей работе в качестве органической части комплекса служил флороглюцинхинолин, описания способа получения которого мы не нашли в литературе.

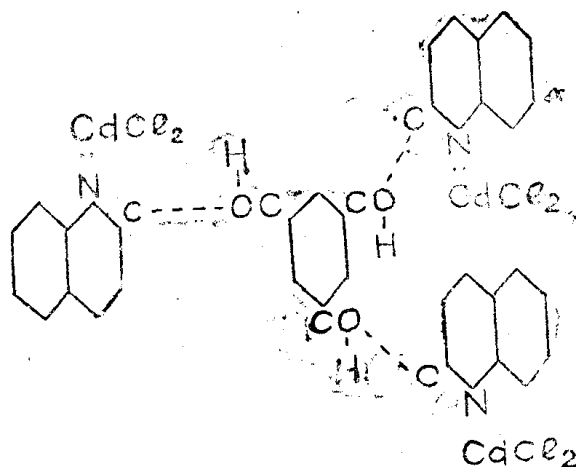
Флороглюцинхинолин был получен нами следующим образом: в нагретый на газовой горелке свежеперегранный хинолин постепенно при помешивании стеклянной палочкой вводится флороглюцин в весовом отношении, соответствующем одному молю флороглюцина на три моля хинолина. После получасового нагревания жидкость оставлена на ночь в прохладном месте. В течение ночи вся масса закристаллизовывалась. При попытках получить комплекс в других стехиометрических соотношениях оставался или избыток хинолина или не весь флороглюцин вступал в реакцию.

Флороглюцинхинолин представляет собой белое с желтоватым оттенком кристаллическое вещество с температурой плавления 102°. Растворяется очень легко в спирте, несколько труднее в эфире, в воде не растворим, в бензоле и хлороформе заметно не растворяется, но становится белее. Для полученного комплекса можно предполагать такую структурную формулу:



Дальнейшее усложнение этого комплекса путем присоединения молекул минеральных солей идет за счет двух электронов азота хинолина, с ко-

торым и вступает в комплексную связь тот или иной металл, например:



За вероятность подобной формулы говорит факт существования солей $C_9H_7N \cdot ZnCl_2$ [4], $C_9H_7N \cdot HgCl_2$ [2], $C_9H_7N \cdot CdCl_2$ [3] и др. Кроме того, как известно, азот в аммиаке и аминах чрезвычайно легко вступает в комплексную связь с металлами, образуя соединения более прочные чем те, в которых эта связь в молекуле осуществляется через посредство кислорода.

Экспериментальная часть

Комплексы получились смешиванием спиртового или эфирного раствора флороглюцинхинолина со спиртовым раствором соответствующей минеральной соли. Выделившийся кристаллический продукт отфильтровывался на воронке Бюхнера, промывался спиртом, сушился в эксикаторе, после чего подвергался анализу. Если комплекс не выделялся сразу после сливания растворов, то смесь выпаривалась на водяной бане до начала кристаллизации.

При получении комплексов брались различные стехиометрические соотношения компонентов, в результате чего установлено, что большинство из них имеет состав, соответствующий трем молекулам минеральной соли на одну молекулу флороглюцинхинолина. Вследствие трудноплавкости комплексов установить температуры плавления обычным способом применения капилляров не удалось.

1. Комплекс $(C_9H_7N)_3C_6H_3(OH)_3 \cdot 2CoCl_2$ выделяется после сливания концентрированных спиртовых растворов компонентов и непродолжительного нагревания на водяной бане в виде мелких синих кристаллов. Он хорошо растворим в воде, но с разложением. При нагревании немного летуч. Кристаллизационной воды не содержит.

Анализ комплекса

Определение хлора
(в виде $AgCl$)

Навеска 0.0789 г.
 $AgCl$ 0.0594 г.
 Cl 0.01469 г.

Найдено Cl 18.62%.

Вычислено 18.35%.

Определение кобальта
(в виде $CoSO_4$)

Навеска 0.1833 г.
 $CoSO_4$ 0.0742 г.
 Co 0.0282 г.

Найдено Co 15.38%.

Вычислено 15.25%.

Так как этот комплекс по составу отличается от других, то анализ его был произведен вторично.

Хлор был определен по способу Фольгарда, кобальт в виде Co_3O_4 .

| | |
|---------------------------|-----------------------------------|
| Навеска 0.1186 г. | Навеска 0.1116 г. |
| AgNO_3 0.1058 г. | Co_3O_4 0.0230 г. |
| Cl 0.02208 г. | Co 0.0169 г. |
| Найдено Cl 18.61%. | Найдено Co 15.14%. |

2. **Комплекс** $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 \cdot 3\text{MnCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ получается сливанием спиртовых растворов компонентов. При выпаривании на водяной бане смесь темнеет. Соль кристаллизуется в светлокориичневых с розовым отливом кристаллах. Растворима в воде и легко—в спирте.

Анализ комплекса

Определение кристаллизационной воды:

| | |
|---------------------------------------|--|
| Навеска 1.1677 г. | Найдено H_2O 22.79% |
| Потеря H_2O 0.2661 г. | Вычислено H_2O 23.26%, что соответствует 15 молекулам воды. |

Определение хлора

(по методу Фольгарда)

| |
|----------------------------------|
| Навеска безводной соли 0.1942 г. |
| AgNO_3 0.1974 г. |
| Cl 0.04052 г. |
| Найдено Cl 20.86%. |
| Вычислено Cl 20.80%. |

Определение марганца

(в виде MnSO_4)

| |
|------------------------------------|
| Навеска кристаллигидрата 0.0864 г. |
| MnSO_4 0.0348 г. |
| Mn 0.01237 г. |
| Найдено Mn 14.32%. |
| Вычислено Mn 14.19%. |

3. **Комплекс** $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 \cdot 3\text{ZnCl}_2$ выделяется в виде белых мелких кристаллов после охлаждения смеси спиртовых растворов флороглюцинхинолина и хлористого цинка. Растворим в воде и спирте.

Анализ комплекса

Определение хлора

| |
|----------------------|
| Навеска 0.1258 г. |
| AgCl 0.1072 г. |
| Cl 0.02652 г. |
| Найдено Cl 21.08% |
| Вычислено Cl 23.08%. |

Определение цинка

| |
|----------------------|
| Навеска 0.1122 г. |
| ZnO 0.0286 г. |
| Zn 0.0229 г. |
| Найдено Zn 20.47% |
| Вычислено Zn 21.27%. |

Пониженный процент при определении хлора можно объяснить небольшим гидролизом комплекса при промывании его кристаллов 80% спиртом.

4. **Комплекс** $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 \cdot 3\text{CdCl}_2$. При сливании спиртовых растворов компонентов выпадает в осадок белая кристаллическая масса, причем происходит значительное разогревание. Комплекс в холодной воде трудно растворим. Кипящей водой разлагается.

Анализ комплекса

Определение хлора

| |
|----------------------|
| Навеска 0.1360 г. |
| AgCl 0.1130 г. |
| Cl 0.02796 г. |
| Найдено Cl 20.51% |
| Вычислено Cl 20.01%. |

Определение кадмия

| |
|---------------------------|
| Навеска 0.2727 г. |
| CdSO_4 0.1614 г. |
| Cd 0.0870 г. |
| Найдено Cd 31.9% |
| Вычислено Cd 31.79%. |

5. Комплекс $(C_9H_7N)_3C_6H_3(OH)_3 \cdot 3HgCl_2$ выделяется при сливании спиртовых растворов компонентов в виде белого мелкокристаллического осадка. Соединение летуче при нагревании; в воде трудно растворимо, растворяется в разбавленных кислотах.

Анализ комплекса

Определение хлора

Навеска 0.0934 г.
AgCl 0.0630 г.
Cl 0.01558 г.
Найдено Cl 16.7 %
Вычислено 16.62 %.

Определение ртути

Навеска 0.1516 г.
HgS 0.0802 г.
Hg 0.06915 г.
Найдено Hg 45.63 %
Вычислено 45.32 %.

6. Комплекс $(C_9H_7N)_3C_6H_3(OH)_3 \cdot 3CuCl_2$ выделяется при сливании эфирного раствора флороглюцинхинолина со спиртовым хлорной меди в виде объемистого аморфного осадка оливкового цвета. В воде и спирте растворим. Летуч при нагревании.

Анализ комплекса

Определение хлора

Навеска 0.0602 г.
AgCl 0.0582 г.
Cl 0.01439 г.
Найдено Cl 23.89 %
Вычислено 23.2 %.

Определение меди

Навеска 0.1998 г.
CuO 0.0526 г.
Cu 0.0420 г.
Найдено Cu 21.01 %
Вычислено 20.81 %.

7. Комплекс $(CH_7N)_3C_6H_3(OH)_3 \cdot 3SnCl_2$ получается в виде желтых хрупких иголочек сливанием эфирного раствора флороглюцинхинолина с подкисленным спиртовым раствором хлористого олова. Растворим в воде с небольшим гидролизом.

Анализ комплекса

Определение хлора

Навеска 0.1548 г.
AgCl 0.1247 г.
Cl 0.03083 г.
Найдено Cl 19.92 %
Вычислено 19.66 %.

Определение олова

Навеска 0.1360 г.
SnO₂ 0.0564 г.
Sn 0.0444 г.
Найдено Sn 32.65 %
Вычислено 32.91 %.

8. Комплекс $(C_9H_7N)_3C_6H_3(OH)_3 \cdot 3SnCl_4$ получается при нагревании на водяной бане смеси спиртового раствора флороглюцинхинолина с водным раствором четыреххлористого олова до начала кристаллизации. После охлаждения выделяется белый с желтоватым оттенком мелкокристаллический осадок, мягкий на ощупь. Комплекс растворим в воде и спирте без заметного гидролиза.

Анализ комплекса

Определение хлора

Навеска 0.1020 г.
AgCl 0.1346 г.
Cl 0.0333 г.
Найдено Cl 32.65 %
Вычислено 32.86 %.

Определение олова

Навеска 0.1180 г.
SnO₂ 0.0409 г.
Sn 0.03222 г.
Найдено Sn 27.31 %
Вычислено 27.49 %.

9. Комплекс $(C_9H_7N)_3C_6H_3(OH)_3 \cdot 3FeCl_3$ получается при смешивании эфирного раствора флороглюцинхинолина и спиртового хлорного железа в виде желатинозной коричневой массы, полностью растворяющейся в нагретом спирте, из которого обратно с трудом выделяется. Комплекс с резким запахом, усиливающимся при стоянии. Растворим в воде и спирте.

Анализ комплекса

Определение хлора

Навеска 0.1510 г.
 AgCl 0.1927 г.
 Cl 0.04765 г.
 Найдено Cl 31.56%
 Вычислено 31.93%

Определение железа

Навеска 0.1622 г.
 Fe_2O_3 0.0384 г.
 Fe 0.02685 г.
 Найдено Fe 16.56%
 Вычислено 16.75%

10. Комплекс $(C_9H_7N)_3C_6H_3(OH)_3 \cdot 3BiCl_3$. При смешивании эфирного раствора флороглюцинхинолина со спиртовым подкисленным раствором $BiCl_3$ выделяется объемистый белый осадок, причем происходит разогревание всей массы. Осадок промывался смесью спирта и эфира во избежание гидролиза. Водой сильно гидролизуется. Растворим в разбавленных кислотах.

Комплекс при хранении несколько темнеет.

Анализ комплекса

Определение хлора

Навеска 0.1052 г.
 AgNO₃ 0.1126 г.
 Cl 0.02350 г.
 Найдено Cl 22.34%
 Вычислено 21.86%

Определение висмута

Навеска 0.1284 г.
 Bi_2O_3 0.0614 г.
 Bi 0.0551 г.
 Найдено Bi 42.89%
 Вычислено 42.96%

Кроме описанных, были получены комплексы флороглюцинхинолина со следующими соединениями: нитратом уранила $UO_2(NO_3)_2$ — светло-желтый; хлоридом сурьмы $SbCl_3$ — белый; нитратом висмута $Bi(NO_3)_3$ — белый; хлоридом алюминия $AlCl_3$ — желтоватый студень, нитратом марганца $Mn(NO_3)_2$ розоватокоричневый; хлоридом мышьяка $AsCl_3$ — желтый. Эти комплексы не удалось достаточно хорошо очистить или вследствие сильного гидролиза при промывании, или большой растворимости, причем приходилось выпаривать почти весь растворитель.

Выводы

1. Получены и исследованы тройные комплексы некоторых минеральных солей с флороглюцинхинолином, общая формула которых $R \cdot 3MeX_2$ и $R \cdot 3MeX_3$. Комплекс с хлоридом кобальта представляет исключение: его состав выражается формулой $R \cdot 2MeX_2$.

2. Полученные комплексы более или менее легко разлагаются минеральными кислотами и частично или полностью гидролизуются водой.

3. Комплексы устойчивы в сухом состоянии. При нагревании или долгом хранении приобретают довольно резкий запах. Некоторые из них летучи. Большинство трудноплавки.

4. Проведенные исследования позволили предложить схему строения полученных комплексов, основанную на электронной теории.

ЛИТЕРАТУРА

1. Известия ТИИ, вып. III, стр. 133, 1942.
 2. Borsbach E.—Berichte, Vol. 23, 431, 1890.
 3. Hofmann A.—Lieb. Ann. Vol. 47, 83, 1843.
 4. Schiff H.—Lieb. Ann. Vol. 131, 112, 1864.
-