

**КОНДЕНСАЦИЯ АНТИПИРИНА С НЕКОТОРЫМИ
 АЛЬДЕГИДАМИ И КЕТОНАМИ ПРЕДЕЛЬНОГО
 И АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДОВ**

Ф. З. ГОРФИНКЕЛЬ

(Представлено проф. докт. хим. наук Б. В. Троновым)

В группе пиразольных производных известен целый ряд ценных для практики веществ — аналитических реагентов, красящих и лекарственных веществ. Антипирин и диметил-аминоантипирин являются хорошими аналитическими реагентами на Cd, Bi, Pb, Zn, Co и другие элементы. Но наиболее эффективным действием обладают конденсированные производные антипирина, как диантипирил-метан, продукт конденсации антипирина с формальдегидом, диантипирил-фенил-метан, конденсированное производное антипирина с бензальдегидом и другие производные. Они имеют широкое применение в аналитической химии [3].

Диантипирил-метан применяется для колориметрического определения Co [2], потенциометрического определения кадмия [6], количественного определения висмута [5]. Применение диантипирил-метана в аналитической химии дало возможность разработать специальный метод очистки солей Ni и Mn, от примесей [4]. Диантипирил-фенил-метан является хорошим реагентом для определения ванадия [1] и других элементов. Исходя из этого, надо считать интересным синтез ряда производных — продуктов конденсации антипирина с некоторыми альдегидами и кетонами предельного и ароматического ряда, а также выяснение влияния алифатического и ароматического радикалов, влияние различных функциональных групп на характер конденсации, что и явилось целью данного исследования.

Экспериментальная часть

Нами были изучены следующие продукты конденсации антипирина с альдегидами и кетонами.

- 1) Конденсированное производное антипирина с анисовым альдегидом,
- 2) " " " с ванилином,
- 3) " " " фурфуролом
- 4) " " " мета-иод-бензальдегидом,
- 5) " " " изовалерьяновым альдегидом,
- 6) " " " гептаналем,
- 7) " " " ацетоном,
- 8) " " " бутаноном,
- 9) " " " ацетофеноном,
- 10) " " " бензофеноном,
- 11) " " " м-иод-бензофеноном.

Конденсация антипирина с анисовым альдегидом

3 г мелкоизмельченного антипирина (т. пл. 112°) смешивали с теоретически вычисленным количеством анисового альдегида 1,08 г, очищенного перегонкой (температура кипения 244—246°), из расчета 2 моля антипирина на 1 моль анисового альдегида. Смесь тщательно перемешивали в фарфоровой чашечке и нагревали на водяной бане при температуре 75—80°. Когда смесь полностью расплавлялась, прибавляли 6 мл HCl удельного веса 1,17. Расплав приобретал ярко-оранжевую окраску. После 1—2-минутного нагревания смеси с HCl к раствору приливали 25 мл дистиллированной воды. Раствор обесцвечивался, и из него постепенно выделялся слой масла, из которого затем выпадал рыхлый белый осадок.

Полученный осадок промывали несколько раз на фильтре водой, высушивали на воздухе и перекристаллизовывали из эфира. Выход 2,7 г — 63%.

Полученное конденсированное производное растворялось при нагревании в воде; в бензоле, толуоле и в эфире не растворялось и при нагревании. На титрование 0,1 г полученного конденсированного производного в спиртово-водной среде NaOH в присутствии индикатора фенол-фталеина потрачено: 2 мл NaOH Т. 0,00351, всего—0,00702г NaOH. Теоретически вычислено — 0,0141 г NaOH. То есть NaOH затрачено на титрование 0,1 г конденсированного производного — антипирин-анисовый альдегид вдвое меньше теоретически вычисленного количества. Таким образом, мы можем полагать, что нами получен не дихлоргидрат 4,4 диантипирин-пара-метокси-фенил-метана, а моноклоргидрат 4,4 диантипирин-пара-метокси-фенил-метана.

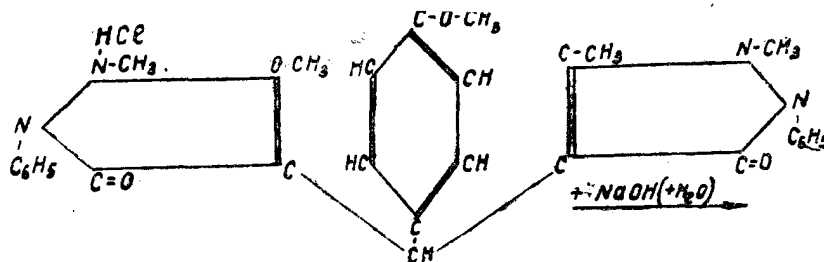
$C_{30}H_{31}O_3N_4Cl$	Найдено (по Кьельдалю) % N 11,10
Вычислено	% N 10,85

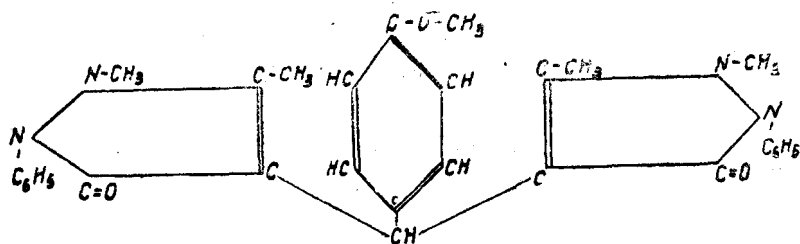
Получение свободного основания 4,4 диантипирин-пара-метокси-фенил-метана

0,8600 г моноклоргидрата 4,4 диантипирин-пара-метокси-фенил-метана обрабатывали в стакане горячей водой, затем раствор был доведен до нейтральной реакции. Белый порошок отфильтровывался на воздухе. Полученное свободное основание 4,4 диантипирин-пара-метокси-фенил-метана хорошо растворялось при температуре 16—18° в спирте, бензоле, немного труднее в толуоле и диоксане. Температура плавления 175—176°.

Найдено (по Кьельдалю) %:	11,00
$C_{30}H_{30}O_3N_4$ Вычислено	%: 11,33

Полагаем, что нами выделено свободное основание 4,4 диантипирин-пара-метокси-фенил-метана.





Конденсацию антипирина с ванилином, фурфуролом, *m*-иодбензойным альдегидом мы проводили по вышеизложенной методике.

Результаты синтезов сведены в табл. 1, 2.

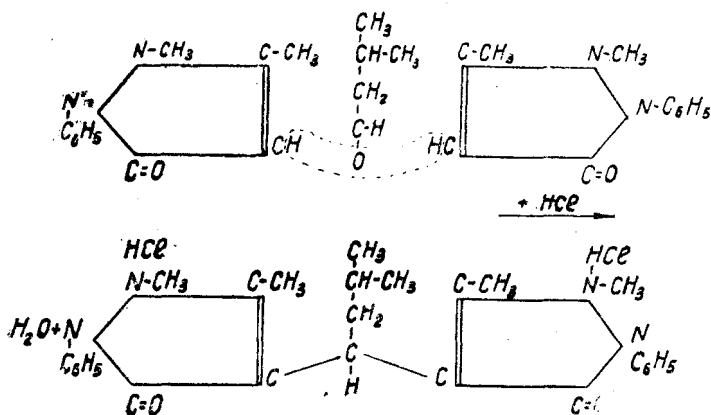
Получение конденсированного производного антипирина — изовалерьяновый альдегид

2 г антипирина смешивали с теоретически рассчитанным количеством изовалерьянового альдегида (т. кип. 92° , 0,45 г). Смесь нагревалась на водяной бане до полного расплавления, затем к расплаву прибавляли 4—5 мл HCl, удельного веса 1,17, при этом раствор окрашивался в розовый цвет. Выпадения осадка не наблюдалось и после прибавления 30 мл дистиллированной воды. Осадок выпадал после продолжительного выпаривания раствора при температуре $30—40^\circ$ и перекристаллизовывался из эфира. Полученное конденсированное производное хорошо растворялось при температуре $16—18^\circ$ в воде и спирте; в бензоле растворялось при нагревании, не растворялось в эфире. Температура плавления $153—154^\circ$. На титрование 0,1 г полученного конденсированного производного в спиртово-водной среде NaOH в присутствии индикатора фенол-фталеина потрачено: 3,7 мл NaOH т. 0,00421, всего NaOH—0,0155 г.

Теоретически вычислено—0,0154 г NaOH

$C_{27}N_4H_{34}O_2Cl_2$	Вычислено	%: N 10,8
	Найдено (по Кьельдалю)	%: N 11,0

Полагаем, что нами синтезировано соединение следующего строения:



Полученные продукты конденсации в случае алифатических альдегидов [7] обладают хорошей растворимостью в слабо-кислой среде, в силу чего меняется методика их выделения.

Кроме того, по способу получения продукта конденсации антипирина-изовалерьяновый альдегид были получены конденсированные производные антипирина с гептаналем, ацетоном, бутанолом, ацетофеноном.

Результаты синтезов сведены в табл. 3 и 4.

Синтезы конденсированных производных антипирина с ванилином; фурфуролом; *m*-иод-бензойным альдегидом

Колич. взятого антипирина в г	Количество взятого альдегида	Молекул. соотношение взятых веществ	Условия проведения опыта	Количество прибавляемой HCl в мл уд. в. 1,17	Окраска расплава	Колич. воды, добавляемой для выделения продукта реакции в мл.	Выход, %	Примечание
1	0,4 г ванилина	2 : 1	На водяной бане при темп. 80—85°	2	Ярко-оранжевая	20	72	При стоянии фильтра из него выпадает еще некоторое к-во осадка (реакция идет при обыкновенной температуре)
1	0,4 г фурфуrolа т. к. 160°	2 : 1	На водяной бане при темп. 50—55°	0,8—1	Зеленоватая	10	65	
2	1,24 г <i>m</i> -иод-бенз альдегида т. плавл. 55—56°	2 : 1	При температуре 110—120°	4—5	Светло-желтая	25	50,7	

Таблица 2

Состав и свойства конденсированных производных антипирина с ванилином, фурфуролом и м-иод-бензойным альдегидом

№ № пп	Название продукта конденсации	Растворимость					Колич. определение азота по Кьельдалю		Состав конденсированного производного		
		вода	спирт этиловый	бензол	эфир	Толуол	вычислено в %	найдено в %	погращено на 0,1 г в-ва NaOH	вычислено г NaOH	полученное соединение
1	Антипирин-ванилин	+	+	-	-	-	10,25	10,01	0,0069	0,0137	Монохлоргидрат 4,4' диантипирин-4-метокси-3-оксифенилметана
2	Антипирин-фурфурол	+	+	-	-	-	11,4	10,97	0,0073	0,0152	Монохлоргидрат 4,4' диантипиринфурфурил-метана
3	Антипирин м-иод-бенз-альдегид	-	+	-	-	-	8,9	8,58	0,0063	0,0120	Монохлоргидрат 4,4' диантипирин. м-иод-фенил-метана

Синтезы конденсированных производных антипирина с гептаналем, ацетоном, бутанолом, ацетофеноном и др.

№ пп	Колич. взятого антипирина в г	Количество взятого альдегида или кетона в г	Молекул. соотношение взятых веществ	Температура реакции в (градусах)	Количество взятой соляной кислоты в мл	Окраска расплава	Выход в %
1	2	Гептаналь 0,55 т. кип. 152°	2 : 1	75—80	4	Буровато-розовая	60
2	3	Ацетон 0,46 т. кип. 56°	2 : 1	75—85	4	Слаборозовая	64
3	2	Бутанол 0,76 т. кип. 77—78°	2 : 1	80—85	6	Желтая	80,1
4	4	Ацетофенон 1,2820 т. кип. 198°	2 : 1	85	14	Слаборозовая	71,4
5	2	Бензофенон 0,96 т. пл. 47°	2 : 1	90	4	Слаборозовая	25
6	2	м-нод-бензофенон т. пл. 52°	2 : 1	90	9	—	—

Таблица 1

Состав и свойства конденсированных производных антипирина с гептаналем, ацетоном и др.

№ пп	Название конденсированного производного	Растворимость					Колич. опр. азота по Кьельдалю		Определение состава продукта конденсации			Т-ра плавления (в градусах)
		вода	спирт этил.	бензол	эфир	толуол	вычислено %	найдено %	вычисл. NaOH на O,1 г в-ва	найдено	полученное соединение	
1	Антипирин-гептаналь	+	+	+	—	—	10,0	9,80	0,0146	0,0143	Дихлоргидрат 4,4, диантипирил-гептана	149—150
2	Антипирин-ацетон	+	—	+	—	—	11,40	11,33	0,0163	0,0164	Дихлоргидрат 4,4, диантипирил-диметилметана	154—155
3	Антипирин-бутанон	+	+	+	—	—	11,13	11,64	0,0158	0,0159	Дихлоргидрат 4,4 диантипирил-метил-этилметана	153—154
4	Антипирин-ацетофенон	+	+	+	—	+	10,12	10,00	0,0145	0,0146	Дихлоргидрат 4,4 диантипирил-метил-фенилметана	—
5	Антипирин-ацетофенон (свободное основание)	—	+	—	—	—	11,71	11,81	—	—	Свободное основание 4,4, диантипирил-метил-фенилметана	98—99
6	Антипирин-бензофенон	—	—	—	—	—	9,10	1	0,0130	—	Продукта конденсации не образовалось	—
7	Антипирин-м-иодбензофенон	—	—	—	—	—	7,55	0,1	0,0108	—	—	—

Из полученных данных следует, что при взаимодействии антипирина с гептаналем, ацетоном, бутанолом, ацетофеноном во всех случаях получались дихлоргидраты 4,4 диантипирил — R — метана, взаимодействия же между бензофеноном, *m*-иод-бензофеноном и антипирином не наблюдалось, конденсированные производные не образовались. По-видимому, фенильные группы резко снижают активность кетонной группы и конденсация с антипирином не проходит.

Выводы

1. Получено 8 конденсированных производных антипирина с альдегидами и кетонами предельного и ароматического рядов.

2. Показано, что наличие в молекуле ароматического альдегида группы — OCH_3 , атома иода в *m*-положении или эфирного кислорода в кольце (фурфуrolа) снижает основность получаемых конденсированных производных и приводит к получению не дихлоргидратов 4,4 диантипирил — R — метана, а монохлоргидратов 4,4, диантипирил — R — метана.

3. Выяснено влияние ароматического и алифатического радикалов на реакцию конденсации антипирина с альдегидами и кетонами. Характер конденсации антипирина с ароматическими альдегидами и кетонами предельного ряда одинаков, но полученные продукты конденсации обладают различными физическими свойствами, например растворимостью, в силу чего меняется методика выделения полученных продуктов конденсации.

4. Некоторые ароматические кетоны и их производные, как бензофенон, *m*-иод-бензофенон, продуктов конденсации с антипирином не дают, что, по-видимому, объясняется снижением активности кислорода кетонной группы в присутствии фенильных радикалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусев С. И., Бейлес Р. Г., Соколова Р. В. Анал. хим. 6, 43, 1951.
2. Живописцев В. П. Завод. лабор. 18, 649, 1952.
3. Гусев С. И., Бейлес Р. Г. Анал. хим. 7, 219, 1952.
4. Живописцев В. П. Прикл. хим. 26, 335, 1953.
5. Живописцев В. П. и Челноков А. Е. Завод. лаб. 18, 1428, 1952.
6. Живописцев В. П. Уч. записки Молотовского университета, 8, 141, 1953.
7. Горфинкель Ф. З. Известия Томского политехнического института, 83, 138, 1956.