

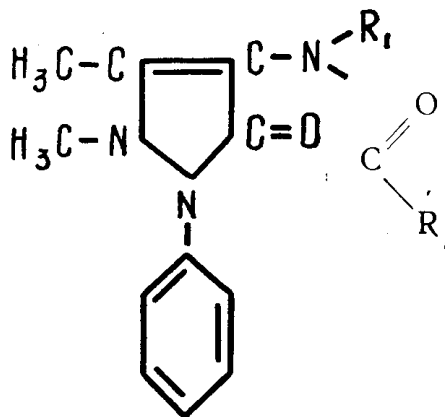
ИК-СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-АМИНОАНТИПИРИНА

М. М. КАГАНСКИЙ, В. Е. ЧИСТЯКОВ, Г. М. СТЕПНОВА, Е. В. ШМИДТ,
И. В. ШМИДТ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Спектральному исследованию 5-пиразолонов посвящено большое число работ [1—9], однако данных по инфракрасным спектрам ацилпроизводных 4-аминоантипирина мы в литературе не нашли.

Настоящая работа посвящена рассмотрению ИК-спектров ранее синтезированных одними из нас [10—12] ацилпроизводных 4-амино- и 4-метиламиноантипирина с общей формулой



где $R_1 = \text{H}; \text{CH}_3$; COR'_1 — жирные или ароматические кислотные остатки с различными заместителями в радикале или в кольце.

Экспериментальная часть

Работа проводилась на 2-лучевом спектрофотометре UR-10. Образцы приготавливались в виде суспензии в вазелиновом масле. Съемка производилась на призмах NaCl и LiF.

Обсуждение результатов

Характеристика частоты ИК-полос поглощения исследованных соединений представлена в таблице.

Наиболее сложная спектральная картина, обусловленная наличием в молекулах антипириламидов экзоциклической карбонильной группы

Таблица

Характеристические полосы поглощения производных 4-аминоантипирина (частота в см) —1

№ п. п.	R ₁	R' ₁	Амид III	NO ₂	Амид II	NO ₂	Амид I	Кето-группа кольца	СН-группа кольца	NH	NH ₂	HO
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	H	CH ₃	1315		1535		1675	1700	3035	3240		
2	H	CCl ₃	1300		1510		1645	1710	3045	3150 3230		
3	H	(CH ₂) ₁₆ —CH ₃	1300		1537		1645	1690	3030	3240		
4	H	(CH ₂) ₁₄ —CH ₃	1300		1527		1650	1690	3010	3235		
5	CH ₃	(CH ₂) ₁₆ —CH ₃					1660	1690	3025			
6	H	C ₆ H ₅	1290		1535		1650	1680	3040	3305—3330		
7	H	O-C ₆ H ₄ Cl	1305		1530		1650	1682	3050	3150		
8	H	O-C ₆ H ₄ I	1302		1530		1650	1680	3045	3150		
9	CH ₃	O-C ₆ H ₄ I					1654	1677	3060	3155		
10	H	O-C ₆ H ₄ Br	1305		1530		1652	1683	3030			
11	H	п-C ₆ H ₄ Br	1310		1500		1655	1665	3040	3195—3448—3490		
12	H	24-C ₆ H ₃ Cl ₂	1300		1530		1640	1685	3030	3140—3170		
13	H	м-C ₆ H ₄ F	1297		1500		1650	1675	3070	3150 3255		
14	H	2,5-C ₆ H ₃ (OH)Br	1320		1510		1634	1674	3055	3135		
15	H	м-C ₆ H ₄ J	1310		1529		1653	1663	3060	3210 3445 3500		
16	H	п-C ₆ H ₄ NO ₂	1315	1350	1530		1650	1675	3070	3100 3250		
17	H	3,5-C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂	1310	1350	1500	1550	1645	1680	3055	3120 3260		

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
18	CH ₃	3,5-C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂		1340		1556	1655	1676	3080			
19	H	2, 3, 5-C ₆ H ₂ OH(NO ₂) ₂	1320	1360	1520	1560	1620	1645	3070	3150		
20	H	2, 5-C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂	1300	1350		1550	1650	1685	3080	3150		
21	H	2, 4-C ₆ H ₃ (OH)NO ₂	1310	1350	1530	1572	1636	1683	3085	3190		3335
22	H	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ NO ₂	1310	1340	1500		1646	1687	3070	3185 3200		
23		3,5-динитробензоат										
		4-аминоантипирин	1290	1345	1530			1700	3090			
24	H	o-C ₆ H ₄ OH	1305		1540		1635	1678	3040	3135		3325
25	H	m-C ₆ H ₄ OH	1315		1520		1645—1660		3050	3150 3200		3288
26	H	p-C ₆ H ₄ OH	1287		1516		1630—1655			3140		3305
27	H	2,4-C ₆ H ₃ (OH)	1315		1500		1620—1635		3085			3370
28	H	2,6-C ₆ H ₃ (OH)	1310		1507		1620—1650		3060	3165		3305
29	H	o-C ₆ H ₄ OCH ₃	1300		1487		1663	1685	3085	3363		
30	H	m-C ₆ H ₄ OCH ₃	1320		1520		1650	1680	3020	3140 3210		
31	H	p-C ₆ H ₄ OCH ₃	1310		1507		1658	1670	3060	3135 3300		
32	CH ₃	o-C ₆ H ₄ OCH ₃					1668	1668	3030			
33	CH ₃	p-C ₆ H ₄ OCH ₃					1665	1665	3040			
34	H	m-C ₆ H ₄ CH ₃	1320		1520		1645	1675	3060	3140 3200		
35	H	p-C ₆ H ₄ NH ₂	1294		1532		1632	1668	3040	3210 3310	3435	
36	H	p-C ₆ H ₄ NH-C(=O)-CH ₃	1320		1530		1663	1685	3040	3100 3175 3230	3346	
37	H	2,4-C ₆ H ₃ OHNH-C(=O)-CH ₃	1310		1514		1650	1696	3050	3110 3190 3245		3282
38		Аминоантипирин	1310				1650—1680				3325	
39		Антипирин					1662 [19] 1668 [20]		3040		3430	

и амидной группировки, наблюдается в областях поглощения валентных колебаний С-О и NH.

В области $1710\text{--}1620\text{ см}^{-1}$ антипириламиды дают две интенсивные полосы поглощения, обусловленные колебаниями кетогруппы кольца и карбонила вторичного амида (Амид 1). Кетогруппа гетероцикла антипириламидов жирных кислот поглощает при $1695 \pm 8\text{ см}^{-1}$, а полоса Амид 1 находится в области $1652 \pm 10\text{ см}^{-1}$ (№№ 1—5). В антипириламида замещенных ароматических кислот (№№ 6—37) полоса поглощения кетогруппы смещается до $1671 \pm 12\text{ см}^{-1}$.

На положение карбонильных полос поглощения замещенных бензантипириламидов определенное влияние оказывает характер и положение заместителя в фенильном радикале кислотного остатка. Кетогруппа незамещенного бензантипириламида (№ 6) поглощает при 1680 см^{-1} . Заметное смещение в низкочастотную область (на $10\text{--}15\text{ см}^{-1}$) наблюдается при введении в бензоильный радикал атомов галогена в мета- и пара-положение (№№ 11, 15), метоксильной и аминогруппы в пара-положение (№№ 31, 35).

Особенно сильное смещение обеих полос карбонильного поглощения в низкочастотную область происходит при замещении водородов в ароильном радикале на оксигруппы. Для соединений №№ 19, 25—28 характерно слияние этих полос в одну широкую полосу с максимумом в области $1639 \pm 8\text{ см}^{-1}$. Исключения составляют соединения №№ 14, 21, 24, у которых претерпевает смещение лишь полоса Амид 1/ 1635 см^{-1} и обозначено в спектре два отчетливых максимума. Этот факт, по-видимому, можно объяснить предпочтительным образованием у этих соединений внутримолекулярной водородной связи между гидроксильной группой в орто-положении с карбонил амидной группы. Возникновение этой связи препятствует образованию межмолекулярной связи С-О...НО гетероцикла.

В области поглощения $3500\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ расположены полосы поглощения, связанные с валентными колебаниями амидной группы.

Для вторичных амидов в зависимости от типа водородной связи возможны транс- и цис-ассоциаты. Транс-ассоциату приписывают полосу поглощения при $3330\text{--}3280\text{ см}^{-1}$, а цис-ассоциату — $3200\text{--}3160\text{ см}^{-1}$ [13—18].

Для антипириламидов жирных кислот, у которых полосы поглощения NH наблюдаются при 3240 см^{-1} , можно предполагать транс-ассоциированное состояние.

Для большинства антипириламидов ароматических кислот, напротив, более характерно поглощение в области $3157 \pm 22\text{ см}^{-1}$ [цис-ассоциат]. В спектрах некоторых бензантипириламидов с мета- и пара-заместителями в ароильном радикале в этой области находятся две полосы при $3157 \pm 26\text{ см}^{-1}$ и $3277 \pm 48\text{ см}^{-1}$. Можно предполагать, что в последнем случае имеется равновесная смесь транс- и цис-ассоциатов.

Так как валентные колебания связанной ОН-группы лежат в этой же области ($3317 \pm 24\text{ см}^{-1}$), интерпретация характера ассоциации оксibenзантипириламидов затруднена.

Выводы

1. Приводятся ИК-спектры 38 ацил- и ацил-N-метилпроизводных 4-аминоантипирина.
2. Обсуждается поведение полос поглощения, принадлежащих валентным колебанием С-О и NH-связей в зависимости от характера ациального остатка.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Gagnon, J. Boivin. *Canad. J. Chem.*, 31, 1025, 1953.
 2. J. Lecomte, F. Taboure, E. Gray. *Bull. soc. Chem. Frans*, 779, 1947.
 3. W. Otting. *Ber.*, 12, 2887, 1956.
 4. W. Krohs. *Ber.*, 88, 866, 1955.
 5. K. Kurosaki, *Nippon Kagaku Zasshi*, 79, 1339, 1958.
 6. J. Jensen. *Acta Chem. Scand.*, 10, 667, 1956.
 7. A. Katritzki, F. Maine, *Tetrahedron*, 20, 299, 1964.
 8. S. Refn. *Spectrochim. Acta*, 17, 40, 1961.
 9. L. Carpino. *J. Chem. Soc.*, 80, 5796, 1958.
 10. Г. М. Степнова, Е. В. Шмидт. *Журн. ВХО им. Менделеева*, 10, 358, 1965.
 11. Г. М. Степнова, Е. В. Шмидт. *Изв. вузов (Химия и хим. технология)*, 8, 520, 1965.
 12. А. С. Саратиков, Г. М. Степнова, Е. В. Шмидт и др. *Изв. СО АН СССР*, 12, 84, 1965.
 13. Л. Беллами. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. ИЛ., М., 1963.
 14. *Применение спектроскопии в химии* (под ред. Веста), ИЛ., М., 1959.
 15. S. Darmon. G. Sutherland, *Nature*, 164, 440, 1949.
 16. S. Darmon. *Discuss. Farad. Soc.*, 9, 325, 1950.
 17. R. Russel, H. Thompson. *Spectroch. acta*, 8, 138, 1956.
 18. R. Badger, H. Rubalcava. *Proc. Natl. Acad. Sci., U. S.* 40, 12, 1954.
 19. А. И. Гусев, Б. Е. Зайцев, В. К. Акимов. *ЖОХ*, 25, 1548, 1965.
 20. Б. Е. Зайцев, Ю. Н. Шейнкер. *Изв. АН СССР, отд. хим. наук*, 11, 2070, 1962.
-