

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ N-МЕТИЛ-4-АМИНОАНТИПИРИНА

Г. М. СТЕПНОВА, Г. А. ТЕРЕНТЬЕВА, Л. Н. ФИЛИППОВА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

В продолжение работ по ацилированию гетероциклических аминов ряда пиразолона проведено исследование реакции бензолирования *N*-метил-4-аминоантипирина.

Целью настоящей работы является определение оптимальных условий реакции, выяснение возможности каталитического действия осно-

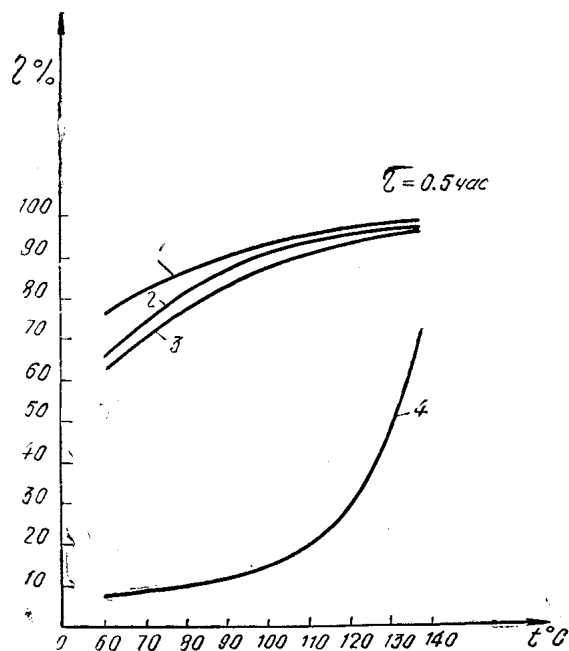


Рис. 1. Зависимость выхода продукта реакции бензолирования *N*-метил-4-аминоантипирина и 4-аминоантипирина от температуры реакции. Кривая 1 — ацилирование *N*-метил-4-аминоантипирина *p*-нитробензоилхлоридом. Кривая 2 — ацилирование *N*-метил-4-аминоантипирина бензоилхлоридом. Кривая 3 — ацилирование *N*-метил-4-аминоантипирина *p*-толуилхлоридом. Кривая 4 — ацилирование 4-аминоантипирина бензоилхлоридом [5]

ваний на процесс ацилирования *N*-метил-4-аминоантипирина, а также выяснение влияния заместителей в параположении бензольного кольца на реакционную способность хлорангидридов в исследуемой реакции.

Результаты опытов показали, что оптимальными условиями некаталитического ацилирования *N*-метил-4-аминоантипирина бензоилхлоридом и его пара-производными являются: растворитель — п-ксилол, температура 138°C, время реакции 0,5 час (рис. 1). Как видно из рис. 1, при переходе от электронодонорного заместителя в молекуле бензоил-

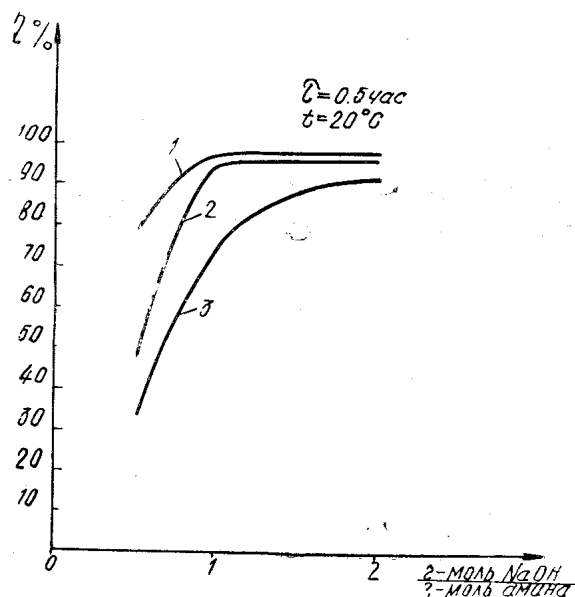


Рис. 2. Зависимость выхода ацилпроизводного от количества едкого натра. Кривая 1 — ацилирование *N*-метил-4-аминоантипирина п-нитробензоилхлоридом. Кривая 2 — ацилирование *N*-метил-4-аминоантипирина бензоилхлоридом. Кривая 3 — ацилирование *N*-метил-4-аминоантипирина п-толуилхлоридом

хлорида к электроноакцепторному имеет место возрастание скорости реакции. Исходя из этого, можно предположить, что ацилирование гетероциклических аминов протекает через образование промежуточного

Таблица 1

Амин	Хлорангидрид	t реак- ции, °C	Время реак- ции, час	Катализа- тор, г/моль на г/моль амина	Константа скорости реакции, л/моль·сек
<i>N</i> -метил-4-аминоанти- пирин	п-нитробензоил- хлорид	138	0,5	—	$1,640 \cdot 10^{-1}$
<i>N</i> -метил-4-аминоан- типирин	бензоилхлорид	138	0,5	—	$1,225 \cdot 10^{-1}$
<i>N</i> -метил-4-аминоан- типирин	п-толуилхлорид	138	0,5	—	$0,845 \cdot 10^{-1}$
4-аминоантипирин	бензоилхлорид	138	0,5	—	$0,144 \cdot 10^{-1}$ [5]
<i>N</i> -метил-4-аминоан- типирин	п-нитробензоил- хлорид	20	0,5	1 : 1	$0,496 \cdot 10^{-1}$
<i>N</i> -метил-4-аминоанти- пирин	бензоилхлорид	20	0,5	1 : 1	$0,300 \cdot 10^{-1}$
<i>N</i> -метил-4-аминоанти- пирин	п-толуилхлорид	20	0,5	1 : 1	$0,08 \cdot 10^{-1}$

продукта присоединения амина и хлорангидрида с последующим отщеплением молекулы хлористого водорода [1].

Как и следовало ожидать, введение в молекулу амина электронодонорного заместителя приводит к увеличению скорости реакции ацилирования (сравнить кривую 2 и 4 на рис. 1).

В качестве основного катализатора реакции ацилирования *N*-метил-4-аминоантипирина был использован едкий натр в виде 10%-ного водного раствора. Опыты показали, что едкий натр катализирует исследуемую реакцию и позволяет при комнатной температуре в водной среде в течение 0,5 часа достигнуть высокого выхода продукта (рис. 2).

На основании экспериментальных данных рассчитаны константы скорости реакции. Значения констант приведены в табл. 1.

Экспериментальная часть

Исходные вещества: *p*-ксилол [2], бензоилхлорид, *p*-нитробензоилхлорид, *p*-толуилхлорид [3] очищали по известным методикам. *N*-метил-4-аминоантипирин очищали путем экстракции хлороформом примесей из водного раствора хлоргидрата амина [4].

Ацилирование в водной среде и в среде органического растворителя проводили по описанной методике [5].

Количество непрореагировавшего амина определяли титрованием 0,1 н. раствором нитрита натрия.

Каждый опыт повторяли не менее трех раз.

Выводы

Исследована реакция ацилирования *N*-метил-4-аминоантипирина бензоилхлоридом, *p*-нитробензоилхлоридом, *p*-толуилхлоридом в *p*-ксилоле.

Изучено влияние электронодонорного и электроноакцепторного заместителей в пара-положении молекулы хлорангидрида и электронодонорного заместителя в молекуле амина на скорость реакции ацилирования.

Показано влияние добавок едкого натра на исследуемую реакцию.

Найдено, что едкий натр является катализатором бензоилирования *N*-метил-4-аминоантипирина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Темникова. Курс теоретических основ органической химии. Госхимиздат, М., 446, 1962.
2. Л. М. Литвиненко и др. Украинский химический журнал, 27, 336, 1961.
3. Л. М. Литвиненко и др. Украинский химический журнал, 25, 81, 1959.
4. Л. А. Шаброва. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Томск, 1966.
5. Н. Д. Прянишников. Практикум по органической химии. М., Госхимиздат, 71, 1950.