

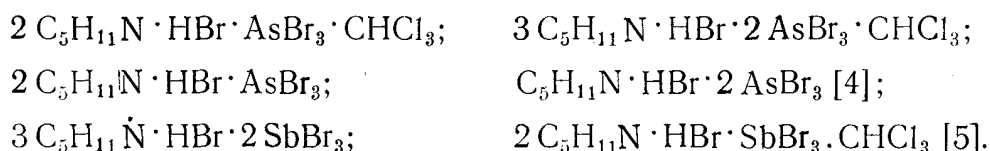
ДВОЙНЫЕ БРОМИДЫ ПИПЕРИДИНА С МЫШЬЯКОМ, СУРЬМОЙ И ВИСМУТОМ

П. В. КРИСТАЛЕВ

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

Данная работа является продолжением изучения комплексообразующей способности галогенидов As, Sb и Bi с галогеноводородными солями органических оснований. Интерес к изучению этих производных вызывает наличие среди них таких химиотерапевтических препаратов, как „биохинол“—иодвисмутат хинина [1], „биодамин“ [2]—иодвисмутат уротропина, „солюсурьмин“ [3]—комплекс сурьмы и глюконата натрия и др.

При взаимодействии бромидов As и Sb с соответствующей солью пиперидина с применением хлороформа в качестве растворителя получены и описаны в литературе следующие соединения:



В предыдущем сообщении [6] при конденсации хлоридов пиперидина с хлоридами As, Sb и Bi растворителем служила HCl (уд. в. 1,17). В данном исследовании средой была 40% HBr. Так как величина дипольного момента [7] HBr (0,78) меньше CHCl₃ (1,05), следовало ожидать образования в среде HBr наиболее прочных и характерных комплексных соединений без молекул растворителя.

Кроме того, применение HBr исключало необходимость приготовления бромидов As, Sb и Bi, так как они получались при растворении As₂O₃, Sb₂O₃ и Bi₂O₃. Состав, температура плавления, анализы на Me³⁺ (As, Sb, Bi) и Br⁻ полученных нами соединений сведены в табл. 1. As и Sb определялись иодометрически, бром-ион по Фольгарду. В производных Bi бром-ион не определялся.

Одно из этих соединений—2C₅H₁₁N·HBr·AsBr₃ было получено Поповым П. П. и Новик В. Ф. из 2C₅H₁₁N·HBr·AsBr₃·CHCl₃ после просушивания последнего в вакууме при 90°.

Все синтезированные нами комплексные соединения устойчивы на воздухе, водой гидролизуются. Устойчивость их к гидролизу увеличивается в ряду As, Sb, Bi, в таком же порядке увеличиваются температуры плавления и интенсивность окраски от бесцветных производных As до ярко-желтых Bi. Перекристаллизация из маточника и из 40% HBr не приводила к изменению состава полученных соеди-

Таблица 1

№№ и.п.	Состав комплексов	Определение Me ³⁺		Определение Br ⁻		Т. пл.
		най- дено	рассчи- тано	най- дено	рассчи- тано	
1	2 C ₅ H ₁₁ N · HBr · AsBr ₃	11,57	11,75	61,31	61,79	179
2	3 C ₅ H ₁₁ N · HBr · 2 AsBr ₃	13,80	13,50	63,70	63,81	112
3	2 C ₅ H ₁₁ N · HBr · SbBr ₃	17,22	17,55	57,20	57,63	153
4	5 C ₅ H ₁₁ N · HBr · 2 SbBr ₃	15,47	15,66	56,47	56,56	135
5	2 C ₅ H ₁₁ N · HBr · BiBr ₃	24,42	24,16	—	—	206
6	5 C ₅ H ₁₁ N · HBr · 2 BiBr ₃	27,20	26,83	—	—	

нений, в отличие от работ [8], выполненных с применением CHCl₃ в качестве растворителя, и не давало соединений, в состав которых входили бы растворитель или вода.

Экспериментальная часть ¹⁾

1. Конденсация C₅H₁₁N · HBr с AsBr₃.

К раствору 6 г C₅H₁₁N · HBr в 7 мл HBr ($d=1,48$) в течение 10 минут добавлен раствор 3,6 г AsBr₃ в 30 мл HBr (отношение компонентов C₅H₁₁N · HBr : AsBr₃ = 3,35). Осадок в виде мелких, бесцветных тонких игл появляется после 5—6 минут сливания растворов. Кристаллы освобождаются от маточника, промываются HBr и сушатся в вакууме над твердым KOH при комнатной температуре. Состав их отвечает формуле 2 C₅H₁₁N · HBr · AsBr₃.

2. К раствору 5,5 г AsBr₃ в 40 мл HBr в течение 5 минут прилит раствор 1,1 г C₅H₁₁N · HBr в 3 мл HBr (AsBr₃ : C₅H₁₁N · HBr = 2,22).

Появляющийся от прибавления первых капель раствора осадок исчезал и вскоре выпадал в виде мелких бесцветных игл. Освобожденные от маточника кристаллы промывались HBr и сушились в вакууме над твердым KOH при комнатной температуре.

Состав 3 C₅H₁₁N · HBr · 2 AsBr₃.

3. Конденсация C₅H₁₁N · HBr с SbBr₃.

К раствору 5,5 г C₅H₁₁N · HBr в 6,5 мл HBr за 10 минут добавлен раствор 4,0 г SbBr₃ в 25 мл HBr (C₅H₁₁N · HBr : SbBr₃ = 2,92). С первыми каплями бромистоводородного пиперидина начал выпадать осадок светло-желтого цвета. Кристаллы в виде тонких длинных иголок, освобожденные от маточника и промытые HBr, сушились в вакууме над твердым KOH. Состав 2 C₅H₁₁N · HBr · SbBr₃.

4. К раствору 5,5 г SbBr₃ в 30 мл HBr медленно добавлен раствор 1 г C₅H₁₁N · HBr в 4 мл HBr (SbBr₃ : C₅H₁₁N · HBr = 2,58). Осадок выпадал медленно, и раствор оставлялся на сутки для полноты осаждения. Светло-желтые, пушистые, тонкие иголки кристаллов осадка отсасывались от маточника, промывались на фильтре HBr и сушились в вакуумэксикаторе над твердым KOH. Состав 5 C₅H₁₁N · HBr · 2 SbBr₃.

5. Конденсация C₅H₁₁N · HBr с BiBr₃.

К раствору 6 г C₅H₁₁N · HBr в 7 мл HBr в течение 10 минут добавлен раствор 5,3 г Bi₂O₃ в 15 мл HBr (C₅H₁₁N · HBr : BiBr₃ = 3,06).

¹⁾ Работа выполнена при участии студентов Букаева В. А., Губайдулина Ш. Ш., Млатковского О. К. и Шекера В. М.

Обильный осадок в виде тонких пластинок желтого цвета, выпадающий при добавлении почти всего раствора $C_5H_{11}N \cdot HBr$, освобождался от маточника, промывался HBr и сушился в вакууме над KOH .

Висмут определяется фотоколориметрическим иодометрическим методом [9]. Стандартный раствор висмута готовился из Bi_2O_3 .

Навеска Bi_2O_3 0,0860 г в мерной колбе на 200 мл растворялась в 10 мл H_2SO_4 (1:10), прибавлялось 5 мл H_2SO_3 (1:20), 10 мл 2% раствора KJ и полученный окрашенный раствор разбавлялся до метки. Концентрация стандартного раствора 0,415 мг Bi в 1 мл.

Для построения калибровочной кривой бралось определенное количество стандартного раствора (от 1 до 45 мл) в зависимости от разбавления, добавлялось 2—8 мл H_2SO_4 (1:10), 1—5 мл 2% KJ и раствор в мерной колбе доводился водой до 50 мл.

Интенсивность окрашенных растворов измерялась на фотоколориметре „ФЭК-2“ в кювете объемом 10 мл с синим светофильтром. По данным измерений оптической плотности растворов построена калибровочная (кривая рис. 1).

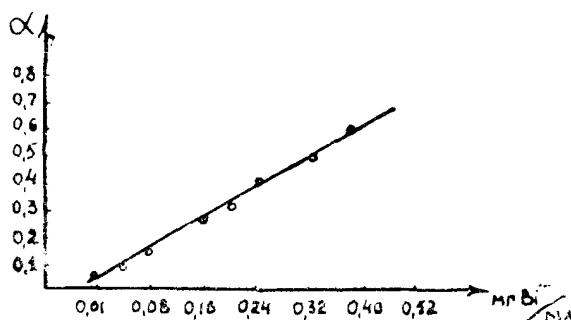


Рис. 1

Состав продукта конденсации $5(5C_5H_{11}N \cdot HBr \cdot 2BiBr_3)$ устанавливался по висмуту. Из навески вещества 0,0966 г по методике приготовления стандартных окрашенных растворов готовился раствор в объеме 100 мл. Интенсивность окраски раствора измерялась в фотоколориметре.

Экстинкция полученного раствора равна 0,40, что соответствует по калибровочной

кривой (рис. 1) концентрации 0,244 мг Bi /мл или 0,0244 г в 100 мл.

6. Раствор 2 г $C_5H_{11}N \cdot HBr$ в 10 мл HBr в течение 10 минут добавлен к раствору 8,4 г Bi_2O_3 в 30 мл HBr ($BiBr_3 : C_5H_{11}N \cdot HBr = 2,8$).

При прибавлении первых капель раствора $C_5H_{11}N \cdot HBr$ начал выпадать ярко-желтый кристаллический осадок, который освобождался от маточника, промывался HBr и сушился в вакууме над KOH .

Состав $2C_5H_{11}N \cdot HBr \cdot BiBr_3$.

Из навески вещества в 0,0625 г окрашенный раствор, приготовленный по вышеописанной методике, имел экстинкцию равную 0,31, что соответствовало по кривой 0,20 мг Bi или 0,020 г в 100 мл.

Выводы

1. Получено шесть комплексов бромистоводородной соли пиперидина с бромидами As , Sb и Bi с применением бромистоводородной кислоты в качестве растворителя.

2. Применение бромистоводородной кислоты в качестве растворителя дает возможность получить небольшое число комплексных соединений без включения в их состав растворителя и молекул воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скворцов В. И. Курс фармакологии, 544, Медгиз, 1948.
2. Черкес А. И. Справочник по фармакотерапии, 39. Медгиз, 1946.
3. Машковский Справочник о новых лекарственных препаратах, 160, Медиздат, 1948.
4. Попов П. П. и Новик В. Ф. Ученые записки ТГУ № 5, 74, 1947.
5. Попов П. П., Сидоров В. А. Труды ТГУ, 122, 40, 1952.

6. Попов П. П. и Кристалев П. В. Труды ТГУ, 126, 133, 1954.
 7. Гильдебранд Г. Растворимость неэлектролитов. 62, ГОНТИ, 1938.
 8. Попов П. П. ЖОХ, 19, 47, 1949.
 9. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Колориметрический анализ. Госхимиздат, 76, 1951.
-