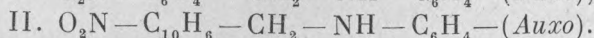
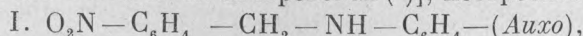


В. А. ИЗМАЙЛЬСКИЙ и А. Н. КОЗИН

О ПОЛУЧЕНИИ 8-НИТРО- $\alpha$ -НАФТМЕТИЛХЛОРИДА И ОКРАСКЕ  
СООТВЕТСТВУЮЩИХ АРИЛАМИНОПРОИЗВОДНЫХ (ОТДЕЛЕННЫЕ  
ЛУКСОЭНОИДНЫЕ СИСТЕМЫ, XIV)

(Представлено академиком А. Е. Порай-Кошицем 28 VI 1940)

Продолжая изучение явлений цветности у нитробензильных производных [В. А. Измайльский и В. И. Ставровская<sup>(1)</sup>], построенных по типу (I)

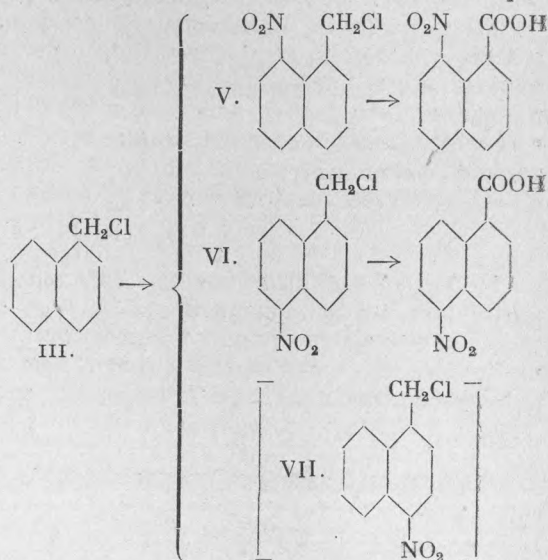


мы предприняли изучение соответствующих нафталиновых производных (II)<sup>(2)</sup>. Для синтеза соединений данного типа мы подвергли нитрованию  $\alpha$ -нафтметилхлорид, ожидая, что нам удастся получить таким образом 4-нитро- $\alpha$ -нафтметилхлорид. Это предположение было основано на наблюдении, что при нитровании  $\alpha$ -метил-нафталина образуется в качестве главного продукта 1,4-изомер<sup>(3)</sup>, и на данных исследования Sutton'a, который показал, что явления ориентации связаны не с дипольным моментом самой группы в целом, а с индуцированным дипольным моментом, определенным по разности между дипольными моментами для  $C_6H_5$  и алкил-производных. Это явление было объяснено наличием постоянного электромерного эффекта.

Согласно исследованиям Sutton'a<sup>(4)</sup> группа  $CH_2Cl$  по своему поляризующему влиянию, как и  $CH_3$ -группа, относится к группам, обладающим преимущественным *o*-, *p*-активирующим действием: индуцированные моменты для  $-CH_3$  (+0,41) и для  $-CH_2Cl$  (+0,32)\* оба носят положительный знак и мало отличаются друг от друга по величине в отличие от момента группы  $-CCl_3$  (-0,50) (7).

Опыты показали, однако, что при нитровании  $\alpha$ -нафтметилхлорида (III) образуются в качестве главных продуктов 8-нитро- и 5-нитро- $\alpha$ -нафтметилхлориды (V и VI).

Количество 8-нитроизомера, выделенного в кристаллическом виде, составляет 28—30% (до 42%). Некоторое количество его, вероятно,



\* Мы приводим цифры по Watson<sup>(5)</sup>; Sidgwick<sup>(6)</sup> и Waters<sup>(7)</sup> дают несколько отличные цифры: для  $CH_3$  + 0,45, для  $CH_2Cl$  + 0,21.

оставалось еще в жидком масле с 1,5-изомером. Количество 1,5-изомера пока не могло быть установлено, но оно должно составлять ориентировочно около 40%.

В каком количестве и какие другие изомеры образуются при этом, пока нами еще не установлено. Вероятно образование 1,4-изомера (VII) в количестве до 14%.

Из наших опытов явствует, таким образом, что введение одного Cl-атома в  $\text{C}_6\text{H}_5$ -группу  $\alpha$ -метил-нафталина уже настолько снижает активирующее действие  $\text{C}_6\text{H}_5$ -группы, что реакция направляется, главным образом, на незамещенное второе кольцо нафталина.

Из нашего наблюдения видно, далее, что на основании величины так называемого «индуцированного дипольного момента», определенного на бензоле, не может быть еще предсказано влияние группы на ориентацию и степень реакционности в нафталине и других конденсированных системах. Однако отсутствие полной согласованности между теорией и опытом мы наблюдаем не только при переходе к конденсированным системам, но уже и на самом бензоле. Так, для OH и  $\text{NH}_2^*$ , обладающих сильно выраженным *o*-, *p*-ориентирующим и сильным активирующим действием, были найдены (<sup>5</sup>) индуцированные дипольные моменты (+0,23 и +0,32) того же порядка, что и для группы  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  (+0,21, а по Watson +0,32), *o*-, *p*-ориентирующее влияние которой является значительно пониженным\*\*. Группы, обладающие одинаковым или почти одинаковым по величине индуцированным моментом, могут, следовательно, обладать весьма различной активирующей силой. Это обстоятельство вызывается, повидимому, различной способностью к дальнейшей электромерной трансформации [так называемый «переменный во времени» эффект, time-variable effect (<sup>5</sup>, <sup>7</sup>)], необходимой во время реакции для образования промежуточного комплекса и различной деформируемости самих групп, что зависит от различной способности донорных\*\*\* аукогрупп предоставлять дублет для электромерного процесса.

Благодаря найденной нами возможности синтеза 8-нитро- $\alpha$ -нафтметилхлорида мы могли синтезировать ряд весьма интересных для разрабатываемого нами вопроса 8-нитро-производных, построенных по схеме II. 8-нитро- $\alpha$ -нафтметилфениламин и его производные оказались сильно окрашенными соединениями (см. таблицу) несмотря на то, что нитрогруппа находится в нечетном положении по отношению к  $\text{C}_6\text{H}_5$  и хиноидная перегруппировка в адинитроформу невозможна\*\*\*\* (нехиногенное положение). Наши опыты подтвердили, таким образом, выводы В. А. Измаильского и В. И. Ставровской об отсутствии связи между окраской и возможностью хиноидной перегруппировки и дали новый пример появления окраски в соединениях, построенных согласно нашей классификации по схеме VIII с «внутримолекулярно отделенной аукоэноидной системой» [—(Ауко)—К]

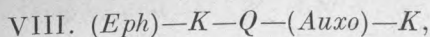
\* Образование из  $\alpha$ -нафтиламина при нитровании в концентрированной серной кислоте 1,5- и 1,8-нитронафтиламинов не противоречит этому, так как фактически в данных условиях нитрования ориентирующей группой является не  $\text{NH}_2$ , а группа, дезактивирующая  $-\text{NH}_2^+$ .

\*\* Бензилхлорид дает при нитровании, кроме *o*-, *p*-изомеров, еще 12% *m*-изомера (для  $-\text{CH}_2-$  4%).

\*\*\* Мы считаем более правильным положить в основу классификации групп не «катионоидность» или «анионоидность», а способность пригнать или давать электроны для связи. Мы принимаем поэтому классификацию Ингольда, используя предложенный им термин «электрофильный», но вместо его термина «нуклеофильный» предлагаем термин «донорный». Последний является более простым по своей конструкции и лучше выражает характерные особенности аукоатомов и аукогрупп (<sup>8</sup>, <sup>9</sup>).

\*\*\*\* По структурным условиям реактивирующее действие  $-\text{NO}_2$  на  $-\text{CH}_2-$  посредством электромерного эффекта неосуществимо.

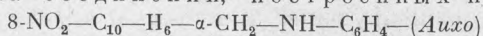
и «последовательной связью» эноидной системы» (<sup>8</sup>, <sup>9</sup>)



где (*K*)—эноидная система, в данном случае конъюгированная система ароматического ядра, (*Auxo*)—донорная группа (ауксохром), (*Eph*)—электрофильная группа ( $\text{NO}_2$ ), и *Q*—группа, не содержащая двойной связи, прерывающая конъюгированную систему ( $-\text{CH}_2-$ ). Появление окраски связано с действием комплексообразующих сил и явлением «комплексной мезомерии» (<sup>8</sup>, <sup>9</sup>), механизм которой будет рассмотрен в другом месте.

8-нитро- $\alpha$ -нафтметилпроизводные ароматических аминов имеют склонность к более развитому состоянию цветности в сравнении с 4-, 3- и 2-нитро- и динитробензильными производными. Замена бензольного ядра нафталиновыми в нитроэноидной части молекулы с периположением нитро-группы дает батохромный эффект.

Окраска соединений, построенных по схеме



<i>Auxo</i>	Цвет в виде кристаллов	Цвет в виде тонкого порошка	Т. пл.
H	Оранжевый	Желтовато-оранжевый	106°
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	Красный	Светлокрасный	74°
<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	Оранжевый	Оранжевый	106°
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	Красный	»	150°
<i>m</i> -OCH <sub>3</sub>	Оранжевый	»	83,5°
<i>p</i> -OH	Темнокрасный	Темнокрасный	130°
<i>m</i> -OH	Коричнево-красный	Коричнево-красный	135,5°

Батохромный эффект при введении второй ауксо-группы, особенно в пара-положении к первой, может быть объяснен только с точки зрения гипотезы взаимодействия двух отдельных систем—нитроэноидной  $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{CH}_2$ —и ауксоэноидной—и усилением одной из взаимодействующих систем—ауксоэноидной (посредством превращения ее в контраполяризованную диауксо-систему).

#### Экспериментальная часть

З а м е ч а н и е о н о м е н к л а т у р е. В *Beilsteins Handbuch* (<sup>10</sup>) рекомендовано радикал  $\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{CH}_2$ —называть «менафтил» ( $\alpha$ - и  $\beta$ -). Мы считаем более целесообразным использовать для этой цели нормально построенный термин «нафтил-метил» в несколько сокращенной форме « $\alpha$ -нафтметил» и « $\beta$ -нафтметил». Эти термины стоят в связи с системой номенклатуры и в то же время не являются более сложными, чем термин «менафтил».

О н и т р о в а н и  $\alpha$ -н а ф т м е т и л х л о р и д а. Метод нитрования смесью азотной и серной кислоты оказался для  $\alpha$ -нафтметилхлорида непригодным вследствие значительных побочных процессов, приводящих к образованию светло- или темнокоричневых аморфных смолообразных продуктов.

При нитровании в уксусном ангидриде смесью азотной кислоты (уд. в. 1,52) и уксусного ангидрида, при  $t^\circ = 5-10^\circ$  во время прибавления нитрующей смеси, получается желтое густое масло, из которого при длительном стоянии выкристаллизовываются кристаллы 8-нитро- $\alpha$ -нафтметилхлорида. Кристаллизуется из спирта, бензина, трудно из бензола. При  $15^\circ$  плохо растворяется в бензине, лигроине, лучше в алкоголе, очень хорошо

в бензоле, эфире. После перекристаллизации из бензина кристаллы имеют форму длинных иголочек, собирающихся в звездочки, или палочек с т. пл. 105°.

Анализ.  $C_{11}H_8O_2NCl$  выч. Cl 16,00; N 6,32  
найд. Cl 16,29; N 6,50

Строение вещества с т. пл. 105° было установлено окислением 15—30%-ной азотной кислотой. Продукт реакции имел т. пл. 210°, после перекристаллизации 214—215°, что соответствует 1,8-нитронафтольной кислоте (12). Выход 23—24%. В качестве побочного вещества при окислении было получено вещество (альдегид?) с т. пл. 125°, в растворе соды не растворяющееся. Трудно растворяется в спирте, легче в бензоле, к окислительному действию азотной кислоты относительно стойко.

Из остающегося после отделения 8-нитро-изомера масла после окисления 30%-ной азотной кислотой, обработкой бензолом и перекристаллизации из спирта с добавкой активированного угля была получена 1,5-нитронафтольная кислота. После второй кристаллизации т. пл. 239°. Выход 25%.

Из жидкого продукта нитрования при длительном стоянии выкристаллизовывается вещество, которое после перекристаллизации имеет т. пл. 98—99°. Подробнее это вещество мы пока не исследовали. Т. пл. весьма близка к т. пл. 96—97°, указанной для 1,5-нитронафтметилхлорида, полученного действием формалина на  $\alpha$ -NO<sub>2</sub>-нафталин.

Для получения 8-нитро- $\alpha$ -нафтметилхлорида лучшие результаты дает нитрование в ледяной уксусной кислоте азотной кислотой уд. в. 1,52 при  $t^\circ$  от -2° до +5°: выход 28—30% (до 42%) теории.

Из жидкого продукта нитрования было выделено при этом еще вещество с т. пл. 75° (до 14%), подробнее пока не изученное. Возможно, что это 4-нитро- $\alpha$ -нафтметилхлорид. По форме кристаллов оно напоминает 1,8-изомер; трудно растворяется в бензоле, лигроиине, легче в спирте, легко в бензоле и эфире. Отличается от других изомеров чувствительностью к свету: светложелтый цвет переходит в оранжево-желтый.

Синтез 8-нитро- $\alpha$ -нафтметилариламинов. Указанные в таблице производные были получены нагреванием (в большинстве случаев 1 час при 60°) хлорида с соответствующими ариламинами, взятыми в избытке (4 моля на 1 моль). В случае применения *n*- и *m*-ацетилфенилендиаминов наблюдалось частичное отщепление ацетильной группы с образованием диалкилированных производных. Диалкильное производное получалось также в качестве побочного продукта при алкилировании *n*-аминофенола.

Лаборатория органической химии  
Московского гос. пед. института  
им. К. Либкнехта

Поступило  
29 VI 1940

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Измаильский и В. И. Ставровская, Ж. О. Х., IX, 647, 1008 (1939). <sup>2</sup> А. Н. Козин. Цветность и строение нитропроизводных нафталина с отделенной ауксохромной группой, диссертация (1939). <sup>3</sup> A. R. Lesser, Lieb. An., 402, 1 (1914). <sup>4</sup> Sutton, Proc. Roy. Soc. A, 133, 668 (1931). <sup>5</sup> Watson, Modern Theories of Org. Ch., Oxford, 45—48, 151 (1937). <sup>6</sup> Sidgwick, The Covalent Link in Chemistry, 179 (1933). <sup>7</sup> W. Waters, Physical Aspects of Org. Chem., London, 255, 451 (1937). <sup>8</sup> В. Измаильский, Труды Совещ. по пробл. анилокрас. химии при АН СССР 13—15 X 1939 (1940). <sup>9</sup> В. Измаильский, ДАН, XXVI, № 9, 909, 915 (1940). <sup>10</sup> Beilsteins, Handb., V, 13, 566, 568 (1922). <sup>11</sup> Фр. пат. № 802365 (25 III 1937). С. 1938. 1, 1458, ср. С. 1936 II, 3472.