

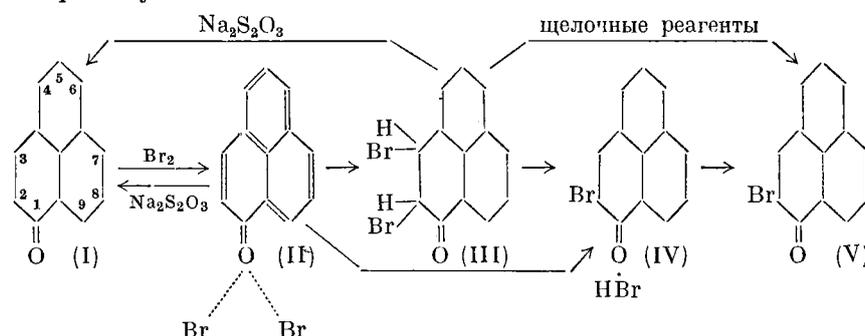
А. М. ЛУКИН

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ БРОМА С БЕНЗНАФТОНОМ

(Представлено академиком М. А. Ильинским 15 IV 1940)

Исследование реакции бромирования бензнафтона (I) при разработке синтеза монобромзамещенного показало, что в зависимости от условий проведения процесса могут образовываться, помимо конечного продукта, еще несколько соединений. Образование этих веществ зависит в значительной степени от температуры, продолжительности взаимодействия реагирующих веществ, а также, хотя и в меньшей степени, от среды. При изменении указанных факторов нам удалось выделить три вещества. Изучая их свойства и состав, мы установили, что новые соединения довольно легко переходят последовательно одно в другое, давая в конечном итоге монобромзамещенное бензнафтона, что их состав один и тот же и соответствует $C_{13}H_9OBr_2$, но что свойства этих соединений весьма различны. Эти три обстоятельства с несомненностью указывали, что в данном случае мы имеем дело не со структурными изомерами бромзамещенного, а с весьма лабильными промежуточными продуктами взаимодействия брома с бензнафтоном при синтезе монобромзамещенного.

Сопоставляя все экспериментальные данные, мы пришли к выводу, что взаимодействие брома с бензнафтоном может быть изображено в виде нижеприведенной схемы, на которой отмечены также и некоторые взаимные переходы промежуточных соединений:



Бромид бензнафтона (II), его синтез, выделение и свойства. Первым продуктом взаимодействия брома с бензнафтоном (т. пл. $153-154^\circ$) является бромид, условно изображенный структурной формулой (II). Синтез его осуществлялся нами при $10-12^\circ$ в двух растворителях: в концентрированной уксусной кислоте и в бензоле.

Опыт № 1. Синтез в бензоле. К раствору 3 г бензнафтона в 45 мл бензола быстро приливают при помешивании раствор 3 г брома в 15 мл бензола. Тотчас же выпадает в форме мелких желто-оранжевых игол обильный осадок продукта взаимодействия. Этот осадок быстро отфильтровывают, промывают на холоду бензолом и сушат в токе сухого воздуха. При попытках перекристаллизовать выделенное вещество было обнаружено, что уже при нагревании в различных растворителях (бензоле, хлорбензоле, уксусной кислоте) оно сравнительно легко переходит в новые соединения (см. ниже); от воды и спирта разлагается; от раствора тиосульфата на холоду мгновенно переходит обратно в бензнафтон (отсутствие галоида, неизменяемость температуры плавления смешанной пробы); почти так же разлагается от действия водного аммиачно-спиртового раствора. Содержание брома определялось двумя методами: по микро-Кариусу и обычным методом осаждением брома в фильтрате после разложения (II) водным аммиачно-спиртовым раствором (в последнем случае некоторое количество брома все же остается в осадке разложенного вещества, что обнаруживается по пробе Бейльштейна). Первый метод анализа давал нам общее содержание брома в бромиде, второй же прием—количество только «оксониевого» брома. Несмотря на недостаточную точность второго метода, пришлось остановиться на нем, так как первоначально казавшийся более совершенным тиосульфатный метод разложения при его применении с целью анализа встретил некоторые экспериментальные затруднения.

Определение брома по Кариусу:
 Вещества — 5,77 мг; AgBr — 6,29 мг;
 » 5,83 » » 6,37 »
 Найдено % Br : 46,39; 46,50.
 $C_{13}H_8OBr_2$. Вычислено % Br : 47,03.

Определение брома после разложения бромида водным аммиачно-спиртовым раствором:
 Вещества — 0,3426 г; AgBr — 0,3646 г.
 Найдено % Br : 45,27.

Результаты обоих анализов не только хорошо подтверждают содержание брома в веществе, но и указывают, что почти весь продукт реакции (не менее 95% его) состоит из бромида с оксониевым бромом.

Таким образом, в доказательство справедливости состава и «оксониевой» структуры полученного вещества можно привести следующие данные: 1) интенсивная окраска (характерное свойство всех оксониевых соединений), 2) легкость разложения с выделением обратно исходного вещества, в частности под влиянием тиосульфата, 3) условия самого образования и 4) найденное количество брома.

Опыт № 2. Синтез в уксусной кислоте. К раствору 5 г бензнафтона в 50 мл концентрированной уксусной кислоты приливают при размешивании и при охлаждении раствор 5 г брома в 15 мл уксусной кислоты. Тотчас же выпадает желто-оранжевый осадок, который обрабатывают точно так же, как это указано в предыдущем примере. Состав и свойства продукта реакции полностью совпадают с уже описанными свойствами бромида, полученного в бензоле.

Когда настоящая работа в значительной мере была уже выполнена, в литературе появилось сообщение Kurt Brass и Erich Clar (1), в котором они описывают совершенно тот же бромид, который был почти одновременно исследован и нами. Однако указанные авторы признают, что они не смогли, несмотря на многочисленные опыты, установить состав полученного ими продукта: они находили в бромиде лишь 0,6 атома активного брома при

титровании тиосульфатом натрия. Тут же они указывают как на наиболее вероятный состав соединения на соотношение: 1 атом брома на 1 мол. бензнафта. Как видно из вышеприведенного, соображения авторов не соответствуют действительности. В их работе не видно также, чтобы они внимательно исследовали свой продукт, так как они ничего не говорят о всех тех превращениях, которым он легко подвергается. Целесообразно отметить, что цитированная статья является вообще единственной публикацией, трактующей о взаимодействии брома с бензнаптоном, которую нам удалось найти.

2,3-дибром-дигидробензнафтон (III), его синтез и свойства. (III) может быть получен из (I) при разных условиях.

Опыт № 3. Синтез в уксусной кислоте. Наблюдение под микроскопом реакционной массы при взаимодействии брома с бензнаптоном на холоду в уксусной кислоте показало, что вначале выпадает одно желтое кристаллическое вещество, т. е., как уже указано, бромид. При стоянии в реакционной массе начинают появляться кристаллы нового бесцветного вещества, причем образовавшаяся после нескольких часов стояния смесь в дальнейшем уже остается без заметного изменения. Выпавший осадок после относительно продолжительного стояния (но не более 8—10 час.) отфильтровывают и сушат в токе сухого воздуха, после чего промывают на холоду бензолом. Бесцветное вещество значительно лучше растворяется в бензоле, чем бромид, а потому при выпаривании бензольного фильтрата выделяется лишь слабо окрашенный продукт. Его последовательно промывают на холоду спиртом, а далее перекристаллизовывают из спирта и два раза из бензола, после чего он получается в прекрасно образованных, совершенно бесцветных кристаллах в виде характерных шестиугольников (в форме структурных формул бензола). Уксуснокислый фильтрат реакционной массы разбавляют небольшим количеством воды—выпадает светложелтый осадок, который также после промывки спиртом и нескольких перекристаллизаций из спирта и бензола дает бесцветный продукт, идентичный с выделенным из осадка.

Опыт № 4. Синтез в бензоле. К кипящему раствору 1 г бензнаптона в 15 мл бензола прибавляют раствор 1 г брома в 5 мл бензола и кипятят 20 минут. После этого реакционную массу охлаждают, выпадает незначительный коричневатый осадок, который отфильтровывают, а фильтрат выпаривают. Остается слабо окрашенный продукт, который после промывки спиртом и перекристаллизации из спирта и бензола оказывается идентичным полученному в уксусной кислоте.

То же вещество образуется при кипячении бензольного раствора бромида, полученного согласно опыту № 1 или 2. Однако в этом случае (III) бывает немного загрязнен бензнаптоном (при наблюдении вещества под микроскопом можно обнаружить характерные кристаллы последнего соединения).

Описываемое вещество весьма изменчиво. Так, попытка перекристаллизовать его из растворителей, кипящих выше, чем бензол или спирт, в частности из хлорбензола или уксусной кислоты, привела лишь к образованию новых соединений (см. ниже). Воздействие раствора тиосульфата на спиртовой раствор (III) дало обратно бензнаптон (полное отсутствие брома, неизменяемость температуры плавления смешанной пробы). Заметно разлагается (III) также на свету. От действия щелочных реагентов (раствора соды или аммиака) (III) количественно переходит в (V), что дало возможность положить это свойство в основу анализа. Таким образом, определение содержания брома в (III) было произведено двумя методами: по микро-Кариусу (общее содержание брома) и методом щелочного разло-

жения (определение брома, отщепляющегося в виде HBr); в последнем случае был определен также и выход бромбензнафтона.

Определение брома по Кариусу;
Вещества — 7,64 мг; AgBr — 8,57 мг
» 7,30 » » 8,17 ».
Найдено % Br : 47,73; 47,63.
 $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{OBr}_2$. Вычислено % Br : 47,03.

Определение брома методом щелочного разложения. Навеску вещества растворяют в 15 мл этилового спирта. К раствору на кипу дают 15 мл 15%-ного раствора соды. Смесь нагревают до кипения, причем тотчас же выпадает кристаллический осадок; после этого добавляют 75 мл воды, охлаждают, фильтруют, осадок промывают холодной водой и сушат (бромбензнафтон). В фильтрате определяют бром методом осаждения:

Вещества — 0,4544 г; AgBr — 0,2506 г
» 0,4905 » » 0,2682 »
Найдено % Br : 23,44; 23,27.
 $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{OBr}_2$. Вычислено % Br , отщепляющегося в виде HBr , 23,51.
Получено бромбензнафтона 0,3286 г; 0,3708 г.
Выход в % от теории — 97,80; 99,28.

Условия образования, свойства, отсутствие окраски и содержание брома в веществе вполне согласуются с предложенной формулой (III). Следует также добавить, что своеобразный характер двойной связи по местоположению 2,3 должен допускать сравнительно легкое образование продуктов присоединения именно по этому месту.

Бромисто-водородная соль 2-бромбензнафтона (IV), ее синтез и свойства. Существование оксониевых солей бензнафтона с минеральными кислотами было уже установлено нами и детально исследовано ранее. Поэтому возможность образования в процессе взаимодействия брома с бензнафтоном соединения состава (IV) допускалась нами с самого начала настоящего исследования. Нам удалось экспериментально обнаружить это вещество, найти условия его образования из (II) и (III) и тем подтвердить еще раз генетическую связь всех этих соединений. Следует все же отметить, что получить в чистом виде (IV) оказалось особенно трудно: условия его образования весьма близки к условиям разложения. Приводимые ниже примеры получения сами по себе достаточно хорошо характеризуют трудность синтеза (IV).

Опыт № 5. Синтез (IV) из (III). 0,5 г (III) растворяют в 2,5 мл хлорбензола, быстро нагревают до кипения и держат на кипу ровно 2,5 минуты. За это время первоначальный светложелтый раствор постепенно краснеет и к концу приобретает весьма глубокую окраску. По истечении указанного времени реакционную массу быстро охлаждают, причем выпадают крупные игольчатые коричневатокрасные кристаллы. Осадок отфильтровывают, промывают по одному разу холодным хлорбензолом и бензолом, после чего сушат в токе сухого воздуха. Если нагрев продолжить до 10 мин. и при этом еще слегка отсасывать в вакууме пары хлорбензола, то после охлаждения и добавления хлорбензола до прежнего объема выпадают уже не коричневатокрасные кристаллы, а светложелтые бромбензнафтона. Поэтому продолжительность нагрева играет чрезвычайно большую роль при образовании (IV) из (III).

(IV) быстро разлагается при повышенной температуре не только в хлорбензоле, но и во многих других растворителях. Разлагается также он и при растворении в спирте с последующим разбавлением водой, давая (V). Так как исходный (III) в спирте не разлагается, то последнее свойство (IV)

было использовано нами для определения содержания в нем брома, находящегося в виде HBr:

Вещества—0,1970 г; AgBr—0,0992 г;
Найдено % Br: 19,22.
 $C_{13}H_8OBr_2$. Вычислено % Br, находящегося в виде HBr,—23,51.

Анализ свидетельствует, что или некоторое количество (III) в анализированном препарате еще не перегруппировалось в бромистоводородную соль или последняя уже частично перешла в (V).

Опыт № 6. Синтез (IV) из (II). Вещество, аналогичное только что описанному, получается также, если (II) выдержать на кипу весьма короткое время в концентрированной уксусной кислоте. По охлаждении раствора выпадают глубоко окрашенные кристаллы бромистоводородной соли. Также, как и в предыдущем опыте, продолжительное кипячение уксуснокислого раствора (II) приводит к образованию (V).

Таким образом, в доказательство справедливости формулы (IV) можно привести следующие данные: 1) интенсивная окраска вещества, отличная от окраски бромида, 2) легкость отщепления одного атома Br в виде ионного Br без влияния щелочных реагентов, 3) легкость перехода в бромбензнафтон и 4) неспособность вещества под действием $Na_2S_2O_3$ выделять (I).

2-бромбензнафтон (V), его строение и синтез. Как видно уже из предыдущего, бромбензнафтон может быть получен из (II), (III) и (IV) при сравнительно продолжительном нагревании в растворителях, кипящих выше 100° , как, например, в уксусной кислоте или хлорбензоле; из (III) также при обработке щелочными реагентами (раствором аммиака или соды). Естественно, что (V) может быть получен и непосредственно из (I) при действии на него брома в уксусной кислоте при повышенной температуре. Химически чистым вещество получается сразу из (III) согласно методу, описанному в анализе опыта № 4, и притом количественно. Температура плавления его равна $150,3—150,7^\circ$ (не скорректирована). В большинстве остальных случаев для получения чистого вещества реакционный препарат необходимо несколько раз перекристаллизовать последовательно из уксусной кислоты и спирта, после чего он получается в виде лимонно-желтых игол или желтых пластинок.

Монобромбензнафтон оказался зеленовато-желтым красящим веществом хороших прочностей для ацетатного шелка. Так как большинство известных до настоящего времени красителей для указанного волокна имеет в своем составе амино-группы, наличие красящих свойств у (V) оказалось неожиданным. Повидимому, (V) является первым представителем нового класса красителей для ацетатного шелка, не содержащих обычных основных групп. Весьма возможно, что роль этих групп у (V) выполняет карбонильная группа, имеющая ярко выраженные основные свойства «оксониевого» характера.

Установление строения монобромбензнафтона как 2-замещенного, а не 3-[а отсюда и строение (IV)] основано на полной аналогии в свойствах данного соединения с монохлорзамещенным, получаемым непосредственным хлорированием хлором бензнафтона в условиях, идентичных бромированию. Для монохлорзамещенного же строения было установлено нами ранее экспериментально как 2-замещенного.

Следует добавить к характеристике (II), (III) и (IV) о их температуре плавления. В виду чрезвычайной чувствительности указанных веществ к повышенной температуре, их точки плавления в большинстве случаев оказались расплывчатыми и нехарактерными за исключением точки плавления (III). Это соединение при температуре около 103° начинает приобретать коричнево-красную окраску, при 107° дальнейшее углубление

окраски прекращается, и в таком окрашенном состоянии вещество четко плавится при 154—154,5°. Видимо, в данном случае имеет место переход (III) в (IV).

Вскрытый механизм бромирования, повидимому, может быть распространен на другие случаи галоидирования полициклокетонных соединений. Работа в этом направлении ведется.

Вся экспериментальная часть выполнена совместно с Г. Б. Заварихиной.

Лаборатория полупродуктов и красителей
Института органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
21 IV 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ K. Brass u. E. Clar, Ber., **72**, 1884 (1939).