

А. М. ЛУКИН и Л. Д. ДАШЕВСКАЯ

О НИТРОЗОКСИДАХ ПОЛИЦИКЛОКЕТОНОВ

(Представлено академиком А. Е. Порай-Кошицем 6 VIII 1946)

Исследование взаимодействия двуокиси азота* с ароматическими и алифатическими соединениями до сего времени приводило, главным образом, к синтезу либо продуктов их окисления, либо соответствующих нитросоединений, т. е. в последнем случае нормальных продуктов замещения. Среди многочисленных работ⁽¹⁾, относящихся к этой области, можно найти сравнительно ограниченное число исследований, описывающих иные соединения, образующиеся при этом процессе. В частности, выделены продукты присоединения NO_2 к исходным веществам, причем их принято считать промежуточными продуктами нитрования; у этих соединений, естественно, или изменен характер отдельной двойной связи, или изменен ароматический характер соответствующего ядра исходного соединения. Классическим представителем такого рода веществ, например, в процессе нитрования антрацена двуокисью азота является 9, 10-динитродигидроантрацен⁽²⁾.

Совсем иного характера соединения были найдены нами при исследовании взаимодействия двуокиси азота с полициклокетонами, причем этот новый класс соединений можно считать также промежуточными продуктами нитрования и также образующимися путем присоединения NO_2 .

Новые соединения, названные нами нитрозооксидами, получают при 0—5° или даже при комнатной температуре как при непосредственном взаимодействии газообразной двуокиси азота с сухими, тонко измельченными полициклокетонами, так и в среде некоторых разбавителей или растворителей, инертно относящихся или медленно реагирующих при комнатной температуре с NO_2 , как, например, в эфире, бензоле, хлороформе. Они образуются, повидимому, безотказно со всеми полициклокетонами, но в одних случаях являются слишком лабильными, могут быть лишь замечены, но не выделены (нитрозооксид антрахинона), в других же случаях являются вполне устойчивыми и могут быть даже перекристаллизованы, как, например, нитрозооксид бензнафтена.

Общим, характерным свойством нитрозооксидов является их неустойчивость по отношению к воде, под действием которой они мгновенно разлагаются на свои составные части, т. е. на исходные полициклокетонны и на смесь азотной и азотистой кислот, возникающих в результате взаимодействия лабильно связанного NO_2 с водой. Естественно, что при разложении нитрозооксидов водным раствором щелочи образуются, соответственно, нитриты и нитраты. Путем простого титрования

* Под термином „двуокись азота“ и формулой NO_2 мы подразумеваем лишь ту лабильную, равновесную смесь данного вещества с его димером, которая в действительности только и существует в обычных условиях.

этих, выделившихся при разложении нитрооксидов кислот (а, более правильно, — их солей — в этом последнем случае способом обратного титрования) мы весьма легко определяли состав полученных в разных условиях нитрооксидов. Результаты этих анализов контролировались нами: 1) определением гипохлоритным методом содержания нитритов, образовавшихся после разложения нитрооксидов, и 2) определением содержания азота в нитрооксидах. В большинстве случаев достаточно близкая сходимость данных всех этих анализов подтверждала наличие в нитрооксидах лабильно связанной NO_2 , и притом в определенных стехиометрических отношениях с исходным полициклокетонном.

Исследование органических продуктов, остающихся после разложения нитрооксидов, показало, что в большинстве случаев они являются исходными полициклокетонами. Это подтверждалось двояким путем: 1) определением содержания в них азота и 2) определением температуры плавления смешанной пробы продуктов разложения с исходными веществами.

Данные этих определений свидетельствовали, что избежать образования нитросоединений в качестве побочных веществ не всегда удается, но что все же основными продуктами взаимодействия при выбранных условиях его осуществления являются нитрооксиды. Условиями, бла-

| Наименование полициклокетона и его состав | Цвет исходного соединения | Цвет нитрооксида | Цвет сульфоксида |
|---|---------------------------|------------------|------------------|
| Бензнафтон $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}$ | Зеленовато-желтый | Желтый | Оранжевый |
| Бензантрон $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}$ | Зеленовато-желтый | Оранжево-желтый | Красный |
| Трансдибензпиренхион $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}$ | Золотистожелтый | Оранжевый | Сине-фиолетовый |

гоприятствующими течению реакции в сторону образования новых соединений, являются: 1) низкая температура (не выше $15\text{--}20^\circ$); 2) непродолжительность взаимодействия NO_2 с исходным полициклокетонном и 3) сравнительно небольшой избыток NO_2 . В этом отношении интересно сопоставить данные Лауэра и Атарати по нитрованию бензантрона двуокисью азота (3) с результатами, полученными нами. Названные авторы при взаимодействии бензантрона в течение 24 часов при температуре 19° , повидимому, со значительным избытком NO_2 (в работе количество его не указано) получили с выходом около 95% моно-нитробензантрон. Мы же при 20° и при соотношении 7 молей NO_2 на 1 моль бензантрона получили после взаимодействия в течение 15 минут не нитропродукт, а нитрооксид бензантрона, содержащий около 10% NO_2 , т. е. вещество состава: на 2 мол. бензантрона 1 мол. NO_2 .

Непосредственное взаимодействие между NO_2 и полициклокетонами в условиях образования нитрооксидов внешне легко наблюдать по изменению цвета исходных соединений при первом же их соприкосновении с NO_2 . Все полученные нами нитрооксиды имеют иной цвет, чем исходные полициклокетоны, но это изменение не столь глубокое, как это наблюдается при образовании сульфоксилов тех же полициклокетонном, т. е. продуктов их взаимодействия с SO_3 (4). Нижеследующая таблица дает представление о цветности нитрооксидов и сульфоксилов трех представителей полициклокетонном.

Из общих свойств новых соединений следует отметить еще два. Установлено, что некоторые из полученных нитрооксидов, например, бензнафтона и бензантрона, обладают хорошей растворимостью в ароматических углеводородах, в частности, например, в бензоле, и притом

при комнатной температуре; указанные нитрооксиды могут быть даже в определенных условиях перекристаллизованы из этих растворителей. Этим свойством не обладают ни соответствующие бромиды, ни сульфоксиды тех же полициклокетоннов, и в этом заметное и несколько неожиданное отличие новых соединений от указанных групп родственных веществ. Таким образом, нитрооксиды, повидимому, достаточно устойчивы к простейшим не ионизирующим органическим растворителям.

Далее установлено, что большинство выделенных нитрооксидов устойчиво к продувке сухим воздухом, однако отдельные полициклокетонны дают нитрооксиды столь лабильные, что они даже при продувке их сухим воздухом распадаются на свои компоненты.

Изложенный экспериментальный материал достаточно хорошо характеризует нитрооксиды, как молекулярно-комплексные соединения. Об этом свидетельствует: 1) легкость разложения нитрооксидов водой с выделением исходных полициклокетоннов; 2) изменение цвета по сравнению с исходными соединениями в сторону углубления; 3) условия самого синтеза; 4) почти полное совпадение данных объемных анализов нитрооксидов после разложения их водой с данными определения содержания в них азота до разложения.

Таким образом, новые соединения являются представителями еще одного класса молекулярно-комплексных веществ в ряду полициклокетоннов. Образование нитрооксидов служит новым подтверждением наличия у полициклокетоннов повышенной способности к комплексообразованию. Ранее одним из нас уже было указано, что к молекулярно-комплексным соединениям в ряду полициклокетоннов относятся: 1) сульфаты последних и другие их соли с минеральными кислотами, 2) бромиды и 3) сульфоксиды (4).

Синтезированные нами нитрооксиды в литературе, повидимому, еще не были описаны, и потому настоящее сообщение является первой статьей, дающей общий материал по синтезу и свойствам молекулярно-комплексных продуктов присоединения NO_2 к полициклокетонам. В дальнейшем мы предполагаем дать для каждого синтезированного нитрооксида подробные экспериментальные данные.

В заключение можно заметить, что вопрос о строении нитрооксидов тесно связан с вопросом о строении других комплексов в ряду полициклокетоннов.

Описанные в настоящей статье нитрооксиды, нам кажется, представляют интерес как с точки зрения изучения химии комплексных соединений, так и с точки зрения возможности выяснения механизма реакций нитрования полициклокетоннов, а может быть, и вообще полициклических соединений. С этой стороны нитрооксиды, повидимому, имеют непосредственное отношение к первичной стадии взаимодействия NO_2 с полициклокетонами при их нитровании двуокисью азота, что, в частности, уже вытекает из сопоставления данных, полученных нами при исследовании результатов взаимодействия NO_2 с бензантроном, с данными Лауэра и Атарати по тому же вопросу (3).

Научно-исследовательский институт полу-
продуктов и красителей им. К. Е. Ворошилова

и
Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
6 VIII 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. L. Riebsomer, Chem. Rev., **36**, 157 (1945). ² I. Meisenheimer u. E. Connerade, A. **330**, 133 (1903); E. Barnett, Chem. Soc., **127**, 2040 (1925).
³ K. Lauer u. K. Atarashi, Ber., **68**, 1373 (1935). ⁴ А. М. Лукин и Г. Б. Зава-
рихина, ДАН, **55**, № 7 (1947).